

# Poliolefinen pirolisia iturri-ohantze konikoan

## Pyrolysis of polyolefins in a Conical Spouted Bed

Miriam Arabiourrutia\*, Gorka Elordi, Martin Olazar

Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)

\* miriam.arabiourrutia@ehu.eus

DOI: 10.1387/ekaia.16286

Jasoa: 2016-04-29

Onartua: 2016-06-13

**Laburpena:** Hondakin plastikoen kantitatea gero eta handiagoa da eta horrek arazo larria sortzen du. Hondakin plastikoen artean ugariena, %60 inguruko masa-proporzioan, poliolefinak dira (dentsitate altuko eta baxuko polietilenoa eta polipropilenoa). Pirolisi bidezko birziklatzea aukera interesgarria da plastikoen materiala berreskuratzeko. Pirolisia atmosfera inertean gauzatzen den degradazio termikoko prozesua da. Iturri-ohantze konikoak propietate egokiak ditu material plastikoen pirolisia egiteko, batez ere plastikozko partikula urteuek eragin ditzaketan aglomerazio-arazoak ekiditeko. Pirolisia tenperatura ezberdinetan, katalizatzailerik gabe edo katalizatzaile ezberdinak erabiliz egin daiteke, lortzen diren produktuen banaketa aldatzeko. Poliolefinen pirolisian lortzen diren produktuak hidrokarburoak dira, hala nola, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> gasak, gasolina frakzioa, gasolio frakzioa edota ezkoak. Frakzio horiek findegietan ohiko korranteekin elkar daitezke edo bertako unitateetako elikadurak osa ditzakete.

**Hitz gakoak:** poliolefinak, pirolisia, iturri-ohantze konikoa.

**Abstract:** The amount of waste plastic increases every single year, which causes a critical environmental issue. Polyolefins (mainly high and low density polyethylene and polypropylene) are the most common types of plastics, accounting for 60 wt% of the plastic waste. Pyrolysis, the thermal degradation in an inert atmosphere, is considered to be one of the most appealing technologies for the recycling of plastic materials. The conical spouted bed reactor is suitable for the pyrolysis of plastic waste due to its ability to avoid agglomeration problems that may be caused by the melted plastic. The pyrolysis process may be carried out at different temperatures and with or without the presence of catalysts in the reaction environment in order to streamline the product distribution. The resulting products are hydrocarbons: non-condensable gases (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), gasoline fraction, diesel fraction, and waxes. These fractions might be used directly as feed streams for refinery units or as pools to be mixed with other streams from refineries.

**Keywords:** polyolefins, pyrolysis, conical spouted bed reactor.

## 1. SARRERA

Gaur egungo biztanleriaren ohituren artean, «erabili eta bota» jarduera aski barneratua dago. Munduan ekoizten den hondakin kantitatea era geldiezinean ari da hazten. Hori dela eta, gaur egungo erronkarik handienetarikoa hondakin ezberdinen kudeaketa eta berrerabiltzea da.

Aurreko mendearen erdialdetik hona, hondakin plastikoen kantitatea bestelako hondakinekin batera ari da hazten. Petrolioaren agortzeak eta ingurumena kutsatzeko arriskuak hondakin plastikoak berrerabiltzera, birziklatzera edota eraldatzera behartu ditu munduko herrialde gehienak.

Azken urteotan, Euskal Herriko Unibertsitateko Ingeniaritza Kimikoa saileko PROCAT-VARES ikerkuntza taldea polimero puruen pirolisirako iturri-ohantze koniko erreaktorearen proposamenean aritu da. Hondakin plastikoen artean ugarienak poliolefinak direnez, lan honetan HDPEa (densitate altuko polietilenoa) hartu da oinarri moduan, ohantze iturritu konikoan egindako pirolisian lorturiko emaitzak azalduz.

## 2. HONDAKIN PLASTIKOEN KUDEAKETA

### 2.1. Kontzeptu orokorrak

Munduko herrialdeen hazkuntza industrial zein ekonomikoaren ondorioz, energiaren eta bere baliabideen eskaria handitzen doa. Hala ere, gaur egungo energia-iturriak ez dira nahikoak eskaera horiek asetzeko. Izan ere, herrialde garatuetakoa baliabide energetikoak bikoiztu egin dira 70eko hamarkadatik hona, baina energia-eskariak oraindik altuagoa izaten jarraitzen du.

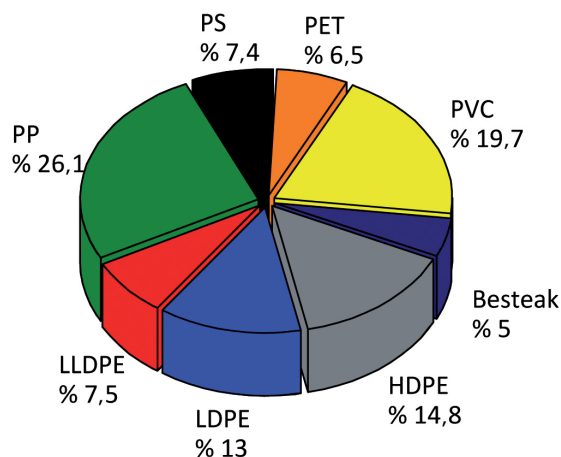
Orain arte ezarrita dauden energia motek dituzten murriztapen eta mugak beste energia mota batzuen bidea ikertzera bultzatu dituzte herrialdeak. Energia nuklearraren erradiazio-arriskuak, petrolio erreserben agortzeak, ikatzaren kutsadurak edo energia berriztagarrien kostu altuak, besteak beste, eragin dute energia alternatiboen aldeko interesa. Hondakin plastikoak berrerabiltzea eta birziklatzea energia-beharrak murriztearen edo energia alternatiboak lortzearen barruan sailka daiteke.

Petroliotik deribatutakoak badira ere, kontsumitutako lehengai horren %8 soilik dagokie plastikoei (%4 ekoizpenean eta beste %4 polimero-dukian). Petrolioaren gainerakoa erregai moduan erabiltzen da batez ere [1]. Gainera, plastikoak erabiltzeak beste material alternatibo batzuen erabilera ordezkatzeko du. Material alternatibo horiek ekoizteko, 22.4 milioi tona (Mt) petrolio beharko lirateke urteko, eta ekoizpen horretatik eratorritako CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> eta SO<sub>x</sub> emisioak ere kontuan hartu beharko lirateke [2]. Horregatik, epe laburrean behintzat, ez dirudi plastikoen ordezkapena errentagarria denik.

Hala ere, plastikoen etengabeko ekoizpen eta kontsumoaren igoeraren ondorioz, polimeroen ekoizpenarekin loturik doazen ingurumen-arazoak ditugu, batetik, eta, zabortegetan gertatzen diren plastikoen pilaketa masiboak direla eta, horien izaera ez-degradagarriak dakartzan paisaiaren narriadura eta arazoak, bestetik. Hori guztia kontuan izanda, polimeroen birziklapenak interes handia sortarazten du. Gainera, onartua dago jada polimero birziklatua edo behin erabilia izan dena oso baliotsua dela.

Hondakin plastikoak hainbat sektoretan ekoizten edo pilatzen dira. Hirietan egunero biltzen diren hondakin solidoen %7 hondakin plastikoak dira. Jatorriaren arabera, bi talde handitan sailka daitezke: i) ekoizpen- eta eraldaketa-hondakinak, eta ii) erabili osteko hondakinak. Bi horien jatorria anitza da [3]:

- Ekoizpen- eta eraldaketa-hondakinak hondakin ezberdinez eratuta-koak dira, bai ekoizpen-plantetatik datozenak (pisu molekular baxuko polimeroak edo espezifikazioz kanpokoak, erreaktoreko zakarrak, pikorrak, etab.), baita polimeroak artikulatu bihurtzen dituzten plantetatik datozenak ere (ebakinak, espezifikazioz kanpoko pieza eta zakuak).
- Erabili osteko hondakinak %40 lau sektoretatik dator batez ere: nekazaritzatik, eraikuntzatik, autogintzatik eta banaketa-zerbitzuetatik. Gainerako %60 hiri-hondakin solidoetatik dator. 1. irudian hondakin horien plastikoen izaera erakusten da.



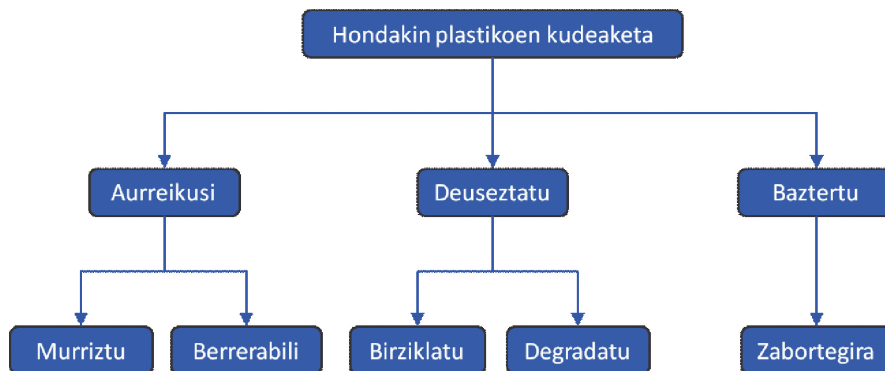
**1. irudia.** Hiriko hondakin solidoetan dauden plastikoen izaera.

Hiriko hondakin solidoetan proportzio handienetik txikienera agertzen diren plastikoak hauek dira: polipropilenoa (PP), polibinil kloruroa

(PVC), dentsitate altuko polietilenoa (HDPE), dentsitate baxuko polietilenoa (LDPE), dentsitate baxuko polietileno lineala (LLDPE) eta poliestirenoa (PS).

2014. urtean munduan 311 milioi tona plastiko kontsumitu dira gutxi gorabehera. Europar Batasunari kontsumo horren %20 dagokio, hau da, 59 Mt urtean. 2009. urtean beherakada izan zen plastikoaren ekoizpenean; goraka egin du, ordea, berriz ere azken urteotan. Herrialdeei dagokienez, Ameriketako Estatu Batuak eta Europar Batasuna izan dira plastiko-ekoizle eta kontsumitzaile nagusiak 2009a arte, baina, orduetik hona, Txina da plastiko gehien ekoizten duen herrialdea. Datozen urteetarako herrialde garatuetako plastiko-kontsumoak zein produkzioak %3 gora egitea espero da, eta herrialde azpigaratuetakoak, berriz, %10 inguru.

Hondakin plastiko mota bakoitza modu ezberdinean kudeatu behar da, jatorriaren, egoera fisikoaren, planta eraldatzailearen lokalizazioaren, ondorengo erabileraren, eta abarren arabera. Hurrengo eskeman (2. irudia) hondakin plastikoak kudeatzeko erabiltzen diren prozedura ezberdinak ageri dira [4].



2. irudia. Hondakin plastikoen kudeaketaren eskema.

Plastikoetan ere, hondakin materialak diren heinean, murrizte-, berrera-biltze- eta birziklatze-arauak aplikatzen dira [5]:

### 2.1.1. Murriztu

Eraldatzailearen, diseinatzailearen, produktuaren hornitzailearen eta, azkenik, kontsumitzailearen lana da helburu jakin baterako erabili beharreko plastikoaren kantitatea murriztea.

Plastikoaren ekoizpen- eta fabrikazio-teknologiak eboluzio bikaina izan du azken urteotan. Plastikozko zenbait produkturen ontzietan, plastiko kan-

titatearen murrizketa handia izan da, hala nola, jogurt-pote batzuetan ontzi bakoitzeko plastiko kantitatea %40 murriztu da eta detergente-ontzietan %45. Produktuaren hornitzaileari dagokionez, azken urteotan, gero eta produktu kontzentratu gehiago ageri dira merkatuan; horrek berarekin dakar plastikoaren murrizketa nabaria. Kontsumitzaileari dagokionez, tamaina handiko ontziak proposatzen dira. Adibidez, plastikoaren %30 aurrezten da 2 litroko ontzi batekin, 0.5 litroko lau ontziren aldean.

### 2.1.2. *Berrerabili*

Berrerabiltzeari dagokion adibiderik garbiena supermerkatuetako plastikozko poltsena litzateke. Horregatik, merkataritza-gune handi gehienek erresistentzia handiko plastikozko poltsak erabiltzen dituzte orain.

Era berean, plastikozko zenbait artikulu beste erabilera bat duten plastikozko ontzi bezala erabil daitezke, euren lehenengo erabileraren ondoren, beraien iraunkortasunaren, diseinuaren, garbiketa-erraztasunen eta abarren ondorioz. «Plastikoen aroa»ren hasieran ohikoa zen ohitura hori «erabili eta bota» joerarekin ordezkatu zen, ordea, geroago, plastikook ekoiztea merkea baitzen eta ez baitzen erabili osteko inpaktua kontuan hartzen.

### 2.1.3. *Birziklatu*

Plastikoen birziklapenerako zenbait bide daude:

- Lehen mailako birziklatzea: industria transformatzailean akatsa duten produkzioak birziklatzea.
- Bigarren mailako birziklatzea edo mekanikoa. Lehenengo erabilera bat izan duten produktuei aplikatzen zaie. Materiala txikitu egiten da, eta estrusio-makina batera sartzen da granulu itxurako birziklatu-riko materiala ekoizteko.
- Hirugarren mailako birziklatzea edo birziklatze kimikoa: monome-roak edota produktu petrokimikoak berreskuratzea.
- Laugarren mailako birziklatzea edo balioztatze energetikoa: plastikoeak beren baitan duten energia berreskuratzea.

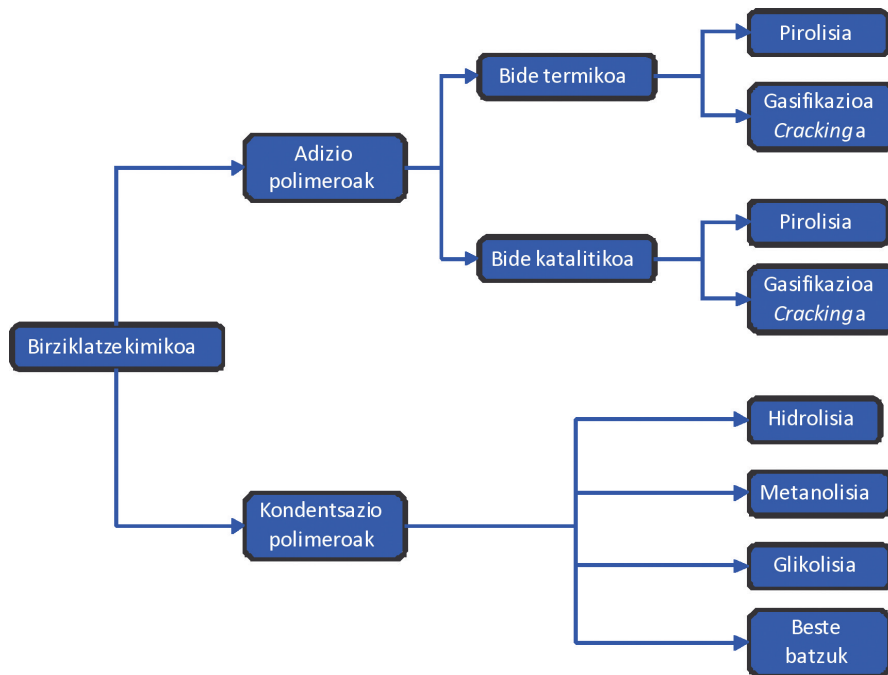
Birziklatze-bide ezberdinen arteko aukeraketa ingurumen-irizpideak kontuan dituen konparaziozko azterketa batek mugatzen du. Azterketa hori «bizitzaren ziklo-analisia» metodologia erabiliz egiten da. Baliabide naturalen erauzketatik hondakinen kudeaketaraino eragindako ingurune-inpaktua hartzen du kontuan materia-energiaren balantze baten bidez [6].

Birziklatzeko dauden aukeren artean birziklapen kimikoa da hobesten dena (bide interesgarrienetarikoa).

### Birziklatze kimikoa

Erabili osteko materialetatik abiatuz hasierako monomeroak edo ondoren plastiko edo bestelako deribatu bihurtuko diren beste produktu batzuk lortzen direneko prozesua da. Beste definizio batek polimerizazioaren alderantzizko erreakzioztat du [7].

3. irudian plastikoei aplikatu ahal zaizkien tratamendu kimiko ezberdinen eskema azaltzen da [4].



3. irudia. Birziklatze kimikoko prozesuen eskema.

Adizio polimeroak molekula sinpleen (monomeroen) kopuru handiaren adizioz eraturiko molekula handi gisa defini daitezke. Adizio polimeroen artean polietilenoa, polipropilenoa, poliestirenoa eta polibinil kloruroa daude.

Adizio polimeroen birziklatze kimikoan ez da guztiz beharrezkoa plastikoak euren izaeraren arabera banatzea, lortzen den produktuen nahastea (konposatu aromatiko eta alifatikoena) batera trata baitaiteke ondorengo aplikazioetan.

Are gehiago, poliolefinen kasuan, banakako polimeroen zein berauen nahasteen flash-pirolisian lortzen diren produktuen errendimenduak ia

berdinak izan ohi dira, bai pirolisi termikoan (batez ere ezkoak lortu ohi dira temperatura baxuetan, eta gero eta produktu arinagoak temperatura altuagoetan lan eginda), baita pirolisi katalitikoan ere (olefina arinen errendimendu altuak lortu ohi dira HZSM-5 zeolitazko katalizatzaileekin [8], eta gasolina frakzioko produktuak nagusiki HY zeolitazko katalizatzaileak erabiltzean).

Poliestirenoaren kasuan, interesgarria izan liteke bereizita tratatzea, estireno monomeroaren etekina %70erainokoa izan baitaiteke temperaturaren arabera; gainerakoak, aldiz, hidrokarburo aromatiko eta alifatikoak dira.

Polibinil kloruroaren pirolisian HCl-a eratzten da eta horrek klorodun konposatu organikoak emanez erreakzionatzen du. Arazo hori 375 °C-tan dagoen berotze-aurreetapa baten bidez ekidin daiteke, non Cl-a HCl moduan kanporatzen den. Gehigarriak (CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>) erabiltzea ere proposatu da Cl-a kanporatzeko.

Kondentsazio polimeroen kasuan bi monomero edo gehiago elkartzen dira molekula konplexuagoa emateko. Polimeroaz gain azpiproduktu bat lortzen da: ura, alkohola, amoniakoa, etab. Poliesterrak, poliamidak eta poliuretanoak daude talde horretan.

### 3. PLASTIKOEN PIROLISIA

Pirolisi edo krakeaketa termikoa hondakin plastikoak balioztatzeko gaur egun interes handieneko metodoa da, bereziki adizio polimeroak tratatzeko, Europan kontsumituriko plastikoaren zatirik handiena (%72) baitira. Prozesuan erabilitako baldintzen arabera aukera ezberdinak daude. Hala nola, monomeroak, autoetarako erregaiak edo H<sub>2</sub>a lor daitezke modu eraginkorrean. Gasifikazioarekin konparatuta, gasen eta hegakorren ekoizpena nabarmen txikiagoa da eta kutsatzaileen emisioa baxuagoa [9].

Proposatutako pirolisi-prozesuak malguak dira eta plastikoaren nahasteak trata ditzakete. Esaterako, hiri-hondakin solidoen tratamendua aztertu da [10-12], bai eta horien eta beste hondakinaren (biomase) nahasketak ere [13]. Azkenaldian autoen birziklatzetik [14], industria elektronikotik eta ordenagailuen industriatik [15, 16], eraikuntzatik (polimetil metakrilatotik kasu [11, 17]), eta osasun-industriatik [18] jasotako hondakin plastikoaren pirolisia jarri da arreta.

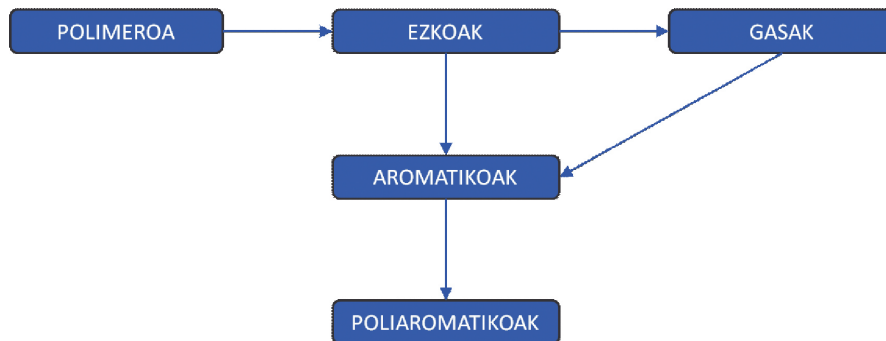
Polimeroen pirolisia prozesu endotermikoa da, nahiz eta ez izan oso endotermikoa. Hots, erreakzioa gertatzeak energia kontsumitzen du, eta temperatura jaitsiera eragiten, kanpotik berorik ematen ez bada. Hala ere, pirolisi-prozesua modu autotermikoan ere egin daiteke, O<sub>2</sub> eduki kontrolatua duen aire-korronte bat elikatuz [19] eta elikatutako polimeroaren zati txiki bat errez. Errekuntza oso exotermikoa izanik, nahikoa da polimeroa-

ren frakzio txiki bat erretzea gainerako frakzioaren pirolisi-prozesurako behar den energia lortzeko.

Prozesua aurrera eramateko kontrola daitekeen parametroetako bat pirolisi-erreaktorean produktuek duten erresidentzia- edo egoitza-denbora da. Horrela, pirolisia flash motakoa da (azkarra), erresidentzia-denbora laburra bada. Pirolisiko produktu primarioen transformazioa minimizatzea lortzen da modu horretan [20].

Flash-pirolisiaren estrategiak tenperatura mailaren arabera ere bereiz daitezke. Tenperatura baxuko pirolisiak, edo *Back-To-Feedstock* (BTF) deiturikoak, ezkoak ematen ditu batez ere, eta tenperatura altuko pirolisiak, edo *Back-To-Monomer* (BTM) deituak, oinarrian polimeroak osatzen zituzten monomeroak, poliolefinen kasuan [21].

Poliolefinen pirolisi-prozesua azaltzen duten hainbat erreakzio-eskema proposatu izan dira [22]. Ia eskema denetan ezkoak azaldu ohi dira prozesuko produktu primario nagusi gisa (4. irudia). Honela, pirolisi-prozesua tenperatura baxuetan (600 °C-tik behera) gertatzen bada, erreakzioko produktu primarioen etekina, ezkoena, nagusi izaten da. Erreakzioa tenperatura altuagoetan gertaraziz gero, berriz, gasen eta ezkoak baino arinagoak diren produktuen etekina handitzen da, ezkoen bigarren mailako erreakzioen ondorioz. Produktu arin horiek aberatsak izan ohi dira olefinetan eta, zoritxarrez, olefinek oso erraz erreakzionatzen dute tenperatura altuan; konposatu aromatikoak (hidrokarbuo poliaromatikoen aurrekariak) eta metanoa eratzen dituzte eta monomeroen etekina txikitzen dute.



**4. irudia.** Poliolefinen pirolisi-erreakzioaren eskemaren proposamena [22].

### 3.1. Erreaktoreak

Pirolisi-ikerketa asko laborategi-eskalan egin dira tresneria termograbitrikoetan [15, 23]. Erreaktore hauek dituzten eragozpen batzuk beroketa azkarreko mikroerreaktoreekin eta *tubularrak* deituriko erreaktoreekin eki-



diten dira. Erreaktore tubularretan lagin kantitate txiki bat daukan kapsula bat erabiltzen da erreaktore moduan; gas inertearen korranteak laginaren gainazalarekin kontaktua egiten du [24]. Eskala handiago batean, autokla-beak erabiltzen dira [12, 14, 25].

Eskala-handitze eta erregimen jarraituan operatzeko beharrak garape-nean dagoen teknologia kopuru handia (planta pilotu edo demostraziokoak) proposatzea eragin du, elkarren artean oso ezberdinak diren erreaktoreak erabiliz [26].

Ohantze fluidizatuko erreaktoreak abantailak ditu plastikoen pirolisira-ko, bero- eta materia-transferentzia ona baititu ezaugarri nagusi. *Hamburgo prozesua* deitua da nazioarteko erreferentzia nagusia. Erreaktore horren bolumen altua erreaktore koniko birakarian ekiditen da; polietileno eta polipropilenoaren tenperatura altuko pirolisirako erabili dena.

Urtutako plastikoaren aglomerazioa saihesteko diseinatutako beste erreaktore batzuk honako hauek dira: esferen zirkulazioko erreaktorea [27], partikulen agitatioko erreaktorea [28] eta estrusio-erreaktorea [29].

### 3.1.1. *Iturri-ohantze konikoa*

Eskala handian eta erregimen jarraituan modu egokian opera dezakeen erreaktore horietako bat da iturri-ohantze konikoa. Tenperatura baxuan lan egitean, partikulen aglomerazio-arazoak handitzen dira plastiko urtuarekin. Arazo hori ekiditeko, iturritu-ohantze konikoak gas-solido kontaktu egokia ahalbidetzen du [30]. Erreaktore honen abantailak ohiko iturri-ohantzeen (zilindrikoa oinarri konikoarekin) bereizgarriak dira eta erreaktorearen itxura koniko soilarekin bultzatuak: eraikuntza eta diseinu simplea, kargagalera txikia, partikulen arteko kontaktu indartsua, faseen arteko materia eta bero-transmisioaren abiadura altua, gas-fluxuaren aldakortasuna, gasaren erresidentzia-denbora laburra eta solidorako erregimen jarraituan lan egiteko erraztasuna.

Plastikoen pirolisirako iturri-ohantze konikoko erreaktoreen garapena azterketa fluidodinamikoan eta kontaktorearen diseinuaren azterketan oinarritua da. Azterketa fluidodinamiko horretarako erabili dira esferak eta Geldart-en D taldeari dagokion dentsitateko solido erregularrak [31, 32], plastikoak bezala dentsitate baxua duten materialak [33] eta biomasak bezala egitura irregularra duten materialak [34]. Nabarmentzekoa da ohantzean partikulek jasaten duten segregazio txikia [35].

## 4. **KRAKEAKETA KATALITIKOA**

Katalizatzaile solido azidoen ekintzarekin egindako plastikoen krakeaketak (edo pirolisi katalitikoak) petrolioaren gas likidotuaren (PGL) eta ga-

solinaren irakite-tenperaturaren tarteko produktu hidrokarbonatuak ematen ditu batez ere. Degradazio termikoan bezala, prozesu hau atmosfera inertean gauzatzen da, eta elikadura gisa adizio-oligomeroak, eta bereziki poliolefinak, erabiltzeko da interesgarria. Prozesu termikoan gertatzen ez den moduan, kasu honetan erreakzioak ez dira bitarteko erradikalarioetan zehar gertatzen, baizik eta karbokationikoetan zehar, katalizatzaileek duten Brønsted-Lewis azidotasanaren ondorioz.

Honako abantaila hauek ditu krakeaketa katalitikoak termikoaren aurrean:

1. Beharrezko tenperatura txikitzea (C-C loturaren apurketaren aktibazio-energia txikitzen baitu), lortzen den energia aurreztearekin.
2. Plastikoen erresidentzia-denbora txikitzea (erreaktorearen bolumen unitateko eta energia-kontsumo unitateko produkzioa handituz).
3. Interes handieneko produktuen selektibitatea handitzea eta baita pisu molekularren tartea kontrolatzea ere (gasolina komertziale-nera egokitzea komeni denean).

Hidrokarburoen krakeaketa katalitikoak zeolita-egitura duten katalizatzaileekin egiten da (HY, HZSM-5, H $\beta$  eta MCM-41 zeolitak dira fase aktibo ikertuenak) [8, 36], non positiboki kargaturiko karbono-atomo, edo karbokatioi, baten eraketaren hasierako etapa gertatzen den. Zeolita dimentsiobakarra, bidimentsionala edo tridimentsionala izan daitekeen egitura mikroporotsua duen aluminosilikato kristalino bat da, eta krakeaketa katalitikoko erreakzioak laguntzen dituzten zentro aktibo azidoak ditu.

Plastikoen krakeaketa katalitikoko prozesu bat diseinatzeko bi aukerarekin lan egin daiteke:

- *1. aukera: plastikoen krakeaketa katalitiko zuzena.* Estrategia hone-tan plastiko txikitua zuzenean pirolisi-erreaktorera (katalizatzailea daukanera) elikatzen da eta, beraz, krakeaketa katalitikoak *in situ* gertatzen da. Prozesua likido- eta gas-fasean egin daiteke. Lehenengo kasuan, erreaktorea erdijarraitua da (plastiko urtuaren pirolisiaren produktuak arrastatzen dituen N<sub>2</sub>zko korrante batekin, zeini katalizatzailea gehitu zaion), irabiaketa gabe [37] eta irabiaketarekin [38]. Aipatu beharra dago, baita ere, iturri-ohantze konikoan katalizatzaile azido ezberdinak erabiliz modu jarraituan egindako HDPEaren pirolisi katalitikoari buruzko lana [36]. Produktu ezberdinak modu selektiboan lortzea ahalbidetzen da erabilitako katalizatzailearen arabera. HZSM-5 zeolitarekin osatutako katalizatzaileaz, hasierako monomeroen etekin handiak lor daitezke, %55 inguru; eta, HY katalizatzailea erabiliz gero, berriz, gasolina-frakzioaren etekina optima daiteke, %60 ingurukoa izaten da.

- 2. aukera: pirolisi termikoko produktu hegakorren krakeaketa katalitikoa (erreformatua) lerroan. Estrategia honek katalizatzailearen kontaktua ziurtatzen du produktuen korrante gaseoso batekin eta, gainera, pirolisi eta transformazio katalitikoko erreaktoreetan tenperatura ezberdinak ezartzea ahalbidetzen du. Katalizatzaile azido sorta zabala azertu da eta orokorrean ohantze katalitikoa ohantze finko motakoa da [39-41].

## 5. KRAKEAKETA FINDEGIAN

Pirolisi termiko eta katalitikoaren bideragarritasunak ibilgetu handia eskatzen duen unitate industrial berria instalatu beharraren oztopoa dauka. Bideragarritasun hori handitu egiten da plastikoa disolbatua bada eta findegiko operazio eta prozesuek har dezaketen elikadura (Waste Refinery edo Findegi Iraunkorra) bihurtzen bada. Instalazio amortizatuen erabilpena eta ohiko produktuekin batera tratatzea eta osteko komertzializazioa dira estrategia honen abantaila nagusiak. Gainera, modu honetan, badu beste onura bat: findegikoa baino lehenagoko operazioa (plastikoen disoluzioa edo pirolisia) erabilitako plastikoen biltze- eta sailkatze-puntuetan egitekoa.

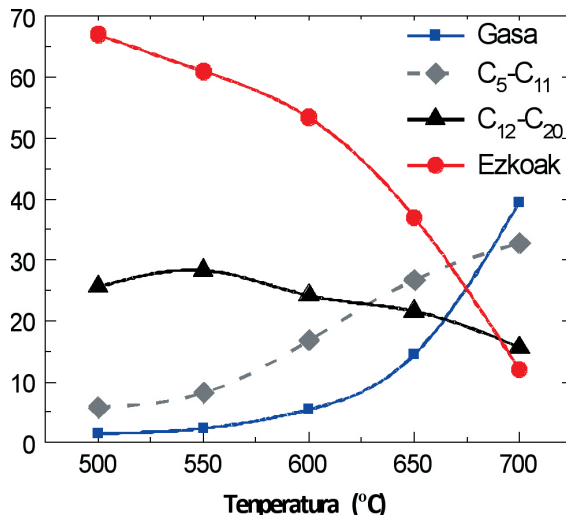
Plastikoen dentsitate baxua kontuan hartuz, tratatu gabeko plastikoen garraio-kostua oso altua izango litzateke. Era honetan, plastiko disolbatua edo ezkoak garraiatzean, beronen kostua murriztu egiten da. Ondorioz, FCC (fluid catalytic cracking) unitate baten gertuko distantzietan bilduriko plastikoen transformazioa zentralizatu ahalko litzateke. Zentralizazioak beharrezko neurri teknologikoak hartzea baimenduko luke (diru-laguntzak jasotzeko aukerarekin), plastiko disolbatuen edo ezkoen tratamendurako edo produktu berrien banaketa eta egokitzerako. Bi aukera planteatu daitezke plastikoen edo plastikoen pirolisian lorturiko produktuak erabiltzeko FCC unitate batean:

1. aukera: plastiko disolbatuen krakeaketa katalitikoa FCC unitate batean.  
Plastikoak FCC unitatearen ohiko elikaduretan (huts-gasoila, VGO), edo unitate horien hondakin-korranteetan (ziklo arineko olioak, LCO) edo beste batzuenetan disolbatuz lortzen da [42]. Bigarren kasu horretan, hondakin-elikadura bat balioztatzeko abantaila gehigarria izanik [43, 44].
2. aukera: plastikoen pirolisi-produktua diren ezkoen krakeaketa katalitikoa FCC unitatean [45].  
Poliolenen pirolisian interesgarria gertatzen da ezkoak lortzea (pirolisiko produktu primarioa), lehenengo, tenperatura baxuan lan egiten delako (beharrizan energetiko minimoarekin) eta, bigarrenik, ezkoek FCC unitaterako elikadura gisa konposizio eta propietate egokiak dituztelako, bai puruak bai ohiko beste elikadura batean disolbatuta.

## 6. HDPEaren PIROLISIA ITURRI-OHANTZE KONIKOAN

Iturri-ohantze konikoan dentsitate altuko polietilenoaren (HDPE) piro-lisi termikoa egin da era jarraituan lan eginez [46]. 0.6 eta 1.2 mm bitarteko hare-partikulen 30 g sartu dira ohantzean eta plastikoa batezbesteko 4 mm-ko diametroa duten partikulen moduan elikatu da, 1 g/min.

5. irudian lorturiko produktuen etekinak azaltzen dira.



5. irudia. Produktu-frakzioen etekinak (masa %) erabilitako tenperaturetan.

500 eta 650 °C artean etekin handieneko frakzioa ezkoek osatzen dute; 500 °C-tan ia %70ekoa da. 675 °C-tik gora, aldiz, etekin handiena gasari dagokio.

### Gasak

Gas-frakzioa C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarburoz osatua dago, eta olefinak dira osagai nagusiak: etilenoa, propilenoa, 1-butenoa eta butadienoa batez ere. Horien etekina asko handitzen da tenperaturekin.

### C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> frakzioa edo gasolina-frakzioa

Frakzio honetan osagai nagusiak olefinak dira eta, ondoren, isoparafinak. Aromatikoak, naftenoak eta parafinak askoz proportzio txikiagoan lorzen dira. Olefinen etekina asko handitzen da 700 °C-ko tenperaturan.

Frakzio honen komertzializaziorako arazo nagusia olefinen kontzentrazio altua da, polimerizazio-arazoak sor baititzake erregai gisa erabiltzean. Irtenbidea findegian hidrotratamendu arina egitea litzateke.

#### *C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> frakzioa edo gasolio-frakzioa*

Gasolio-frakzioak gasolio komertzialerako Europar Batasunak ezarritako beharrianak betetzen ditu, eta komertzializaziorako aukera onak eskaintzen. Konposizioari dagokionez, olefinak, parafinak eta diolefinak dira osagai nagusiak.

#### *Ezkoak, +C<sub>21</sub>*

Ezkoen frakzioa da etekin handienera lortu den frakzioa, tenperatura altuenera izan ezik. Konposizioari dagokionez, parafinaz eta olefinaz osaturiko hidrokarburo-kate luzeak dira, batez ere, eta azken horien proportzioa handiagoa da pirolisi-tenperatura altuetan. Ezko hauek material berrien prestaketan eta findegian elikadura gisa erabil daitezke.

### **6.1. Material berrien prestaketa**

Aplikazio honetan ezkoak asfaltoarekin osaturiko nahasteak, Warm Mix Asphalt (WMA) deiturikoak, osatuz daude. Horien onura asfaltoen prestaketa da, ohikoa baino tenperatura baxuagoan; hegakorren emisioaren ingurugiroko arazoak minimizatzen ditu. Gainera, ezkoen egitura kristalino bereziaren ondorioz [47], nahastearen nekearen kontrako erresistentzia eta gogortasun-propietateak hobetzen dira.

Ezkoak fase-aldaketako material organikoak dira (PCM), bero sorra xurgatu eta askatzeko gaitasuna dute beraien fase-aldaketan. Horrela, eguzkitan jartzean eta gauean zehar lor ditzaketen tenperaturetan energia-balantze positiboa lortzen da. Aplikazio honek potentzial handia dauka, ezkoen fusio-bero sor altua, fusioan duen lurrun-presio baxua, izaera inerte eta egonkortasuna direla eta.

Honako hauek dira beste balizko aplikazio batzuk: plastiko berrien sintesia, erabilitako plastikoen birziklatze mekanikoa, zuntz naturalekin sendaturiko plastikoen prestaketa [48] eta metalen estaldura (metalaren infragorrien emisibitatea eta metalaren oxidazioaren bidezko zahartzea txikitzen du).

### **6.2. FCC unitaterako elikadura**

Ezkoek zenbait berezitasun dutenez, hala nola, aromatikotasun baxua eta konposatu heteroatomikoen (S, N edo metalen) gabezia, FCCrako eli-

kadura gisa erabil daitezke, bai era puruan baita ohiko elikadura edo beste elikadura alternatiboetan disolbatuta ere [49].

Arandes eta lagunek [45] egindako ikerketan hiru elikadura erabili ziren: hutseko gasoila (VGO), hutseko gasoila ezkoekin nahastua (ezkoak, %20 masan) eta ezko puruak. Krakeaketa-saiakuntzak FCCko unitatean erabiltzen diren antzeko baldintzetan egin ziren. Saiakuntza horietan konbertsio handienak elikadura gisa ezkoak erabiltzean lortu ziren; ondoren, hutseko gasoila (VGO) eta ezkoak %20ko masa-proportzioan dituen nahastean erabiltzean, eta balio baxuenak VGO puruarekin. Emaizta hori ulergarria da ezkoen izaera parafiniko eta olefinikoa kontuan hartuz, krakeaketarako egokiagoa baita hutseko gasoilaren izaera aromatikoarekin (%40 inguru masan) alderatuz. Gasolina-frakzioaren etekin handiena ere ezkoen krakeaketako saiakuntzan lortu zen, %40 inguru masan.

## 7. HDPEaren PIROLISI KATALITIKOA ITURRI-OHANTZE KONIKOAN

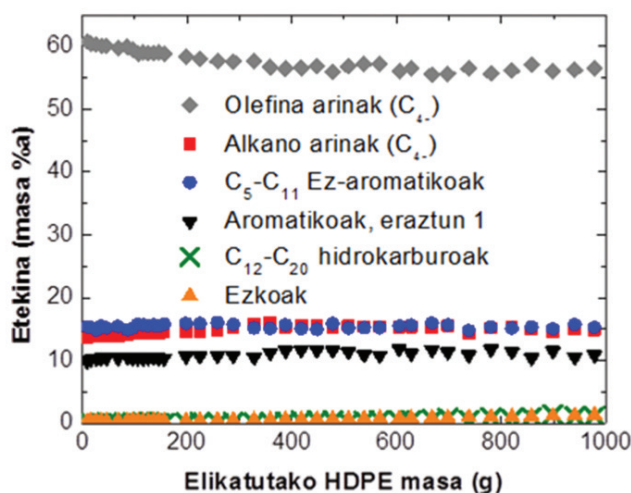
Katalizatzaile azidoak *in situ* erabiltzeak era onuragarrian aldatzen du produktuen banaketa pirolisi termikoarekin konparatuz gero [36]. Ezkoak, produktu primarioak, guztiz krakeatzen dira 450 °C-tik gora, eta monomero edota autoetarako erregaien etekin handiak lortzen dira.

Erreaktorean defluidizazio-arazorik ez egoteak gas-solido kontaktuaren egokitasuna uzten du agerian. Izan ere, pirolisi oso azkarreko baldintzetan katalizatzaile-partikulak uniformeki estaltzen dira plastiko urtuarekin, eta defluidizazio-arazoak ekiditen dira.

Pirolisi katalitikoko esperimentuak 500 °C-tan, 30 g katalizatzaile (HZSM-5 zeolitz osatua) erabiliz erreaktorean eta 1g/min HDPEaren emari masikoarekin egin dira.

6. irudian *lump* ezberdinen etekinaren eboluzioa azaltzen da trataturiko HDPEaren kantitate metatuarekiko: olefina arinak ( $C_2$ - $C_4$ ), alkano arinak ( $< C_4$ ), frakzio likido arina ( $C_5$ - $C_{11}$ ) edo gasolina (aromatikorik gabe), eraztun bateko konposatu aromatikoak, frakzio likido astuna ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ) edo gasoleoa, ezkoak ( $C_{21+}$ ) eta ikatza (katalizatzailean jarritako material karbonotsua).

6. irudian ikusten denez, katalizatzaile hau oso selektiboa da olefina arinak lortzeko, katalizatzaile berri edo erabili gaberako %60ko etekina pisuan, suposatuz. Lortutako gasolio ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ) eta ezkoen ( $C_{21+}$ ) etekina mespretxagarria da. Honako hauek dira gainerako produktuen etekinak:  $< C_4$  rena, %14;  $C_5$ - $C_{11}$  frakzio ez-aromatikoarena, %15, eta eraztun bakarreko aromatikoa, %10.



**6. irudia.** Produktu-frakzioen etekinen eboluzioa elikatutako HDPEaren kantitatearekin, HZSM-5 zeolitaz osaturiko katalizatzailea erabiltzean.

Zero-denborarako etekin handieneko banakako konposatuak olefina arinak dira: propilenoa, %29 pisuan; butenoak, %21 eta etilenoa, %10. Etekin handieneko hurrengo frakzioa, C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> frakzio ez-aromatikoa, C<sub>5</sub> eta C<sub>6</sub> olefinez dago osatua nagusiki. Karbono-atomo kopurua handitu ahala, olefinen proportzioa txikitzen da eta isoparafina handitu. Alkano arinen *lumpa* propanoz eta butanoz soilik dago osatua. Bestetik, toluenoak eta xilenoak eraztun bakarrek aromatikoaren zatirik handiena osatzen dute, bentzenoaren eta 9 karbono-atomoko aromatikoaren etekin txikiak.

## 8. ONDORIOAK

Polimero poliolefinikoen pirolisia material horien birziklatze kimikoa egiteko irtenbide baliagarria da. Lorturiko produktu guztiak erabil daitezke findegietako unitateetan produktu komertzialak lortzeko: etenoa, propenoa, butenoa, gasolina, gasolioa...

Lan honetan pirolisi hori (katalizatzailearekin edo gabe) egiteko iturri-ohantze konikoa erabili da. Erreaktore mota hori egokia da aipatutako materialen pirolisirako dituen abantailak direla eta: hare- edo katalizatzaile-partikulen estaldura uniforme eta azkarra urtutako plastikoarekin, partikulak euren artean itsastearen arazorik gabe operatu ahal izatea, itsaste

horretatik sortzen den defluidizazio-arazorik gabe, bai eta eraturiko hegakorren egoitza-denbora laburra ere.

Pirolisia katalizatzailerik gabe egiten denean, tenperatura baxuan (500°C-an) ezkoen frakzioa da nagusi, %67 inguruko etekinarekin, eta gasolio-frakzioa ondoren, %26 inguruko etekinarekin; tenperatura altuan (700°C-an) lan egitean, berriz, gasak (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) %39ko etekinarekin eta, ondoren, gasolina-frakzioa %34ko etekinarekin.

Katalizatzaile azidoak erabiltzean produktuen banaketa era faboragarrian aldatzen da. Ezkoak guztiz krakeatzen dira 450 °C-tik gora. Hala, monomeroak (etenoa, propenoa, butenoak) eta ibilgailuetarako erregaiak lor daitezke modu selektiboan.

Hondakin plastikoak batez ere polimeroz osatuak daudenez, aurrean daiteke lan honetan aurkezturiko emaitzak hondakin horiekin lortuko lirakeenen oso antzekoak direla.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Perdon, S. 2004. *Introduction to Sustainable Development*. Wiley. Chichester, EB.
- [2] Panda, A.K., Singh, R.K., Mishra, D.K. 2010. «Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-a world prospective». *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **14**, 233-248.
- [3] González, C., Expósito, L.A., Charro, L.M., Cardín, P. 1997. «El problema de los residuos plásticos». *Ingeniería Química*, **339**, 141-151.
- [4] Gomez, M.R., Gil, J.R. 1997. *Los Plásticos y el Tratamiento de sus Residuos*. UNED, Madril.
- [5] Nir, M.M., Miltz, J., Ram., A. 1993. «Update on plastics and the environment. Progress and trends». *Plastics Engineering*, **49**, 75-93.
- [6] Kirkby, N., Azapagic, A., Romero, Hernández, O. 2004. *Introduction to Sustainable Development*. Wiley. Chichester, EB.
- [7] Shelley, S., Fouhy, K., Moore, S. 1992. «Plastic reborn». *Chemical Engineering*, **99**, 30-39.
- [8] Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J. 2011. «Continuous polyolefin cracking on an HZSM-5 zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 6061-6070.
- [9] Al Salem, A.M., Lettieri, P., Baeyens, J. 2009. «Recycling and recovery routes of plastic solid waste». *Waste Management*, **29**, 2625-2643.
- [10] Williams, P.T., Williams, E.A. 1998. «Recycling plastic waste by pyrolysis». *Journal of the Institute of Energy*, **71**, 81-93.



- [11] Siddiqui, M.N., Redhwi, H.H. 2009. «Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products». *Fuel Processing Technology*, **90**, 545-552.
- [12] López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A. 2010. «Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition». *Waste Management*, **30**, 620-627.
- [13] Liu, W., Hu, C., Yang, Y., Tong, D., Li, G., Zhu, L. 2010. «Influence of ZSM-5 zeolite on the pyrolytic intermediates from the co-pyrolysis of polyethylenes and LDPE». *Energy Conversion and Management*, **51**, 1025-1032.
- [14] De Marco, I., Caballero, B.M., Cabrero, M.A., Laresgoiti, M.F., Torres, A., Chomón, M.J. 2007. «Recycling of automobile shredder residues by means of pyrolysis». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 403-408.
- [15] Vasile, C., Brebu, M.A., Karayildirim, T., Yanik, J., Darie, H. 2007. «Feedstock recycling from plastics and thermosets fractions of used computers». *Fuel*, **86**, 477-485.
- [16] Guo, Q., Yue, X., Wang, M., Liu, Y. 2010. «Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed». *Powder Technology*, **198**, 422-428.
- [17] Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., Olazar, M. 2010. «Recycling poly-(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor». *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **49**, 1089-1094.
- [18] Na, D., Yu-feng, Z., Yan, W. 2008. «Thermogravimetric analysis and kinetic study on pyrolysis of representative medical waste composition». *Waste Management*, **28**, 1572-1580.
- [19] Wey, M.Y., Lo, C.S., Wu, S.Y., Lee, Y.T. 1998. «Operating parameters of autothermal pyrolysis of plastic waste in a fluidized bed». *Waste Management & Research*, **16**, 72-82.
- [20] Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C. 2000. «Fast pyrolysis processes for biomass». *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73.
- [21] Kastner, H., Kaminsky, W. 1995. «Recycle plastics into feedstocks». *Hydrocarbon Processing*, **74**, 109-112.
- [22] Westerhout, R.W.J., Waanders, J., Kuipers, J.A.M., Van Swaaij, W.P.M. 1997. «Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethylene, polypropylene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 1955-1964.
- [23] Dou, B., Lim, S., Kang, P., Hwang, J., Song, S., Yu, T.U., Yoon, K.D. 2007. «Kinetic study in modelling pyrolysis of refuse plastic fuel». *Energy Fuels*, **21**, 1442-1447.
- [24] Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., Valkai, I. 2009. «Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor». *Fuel Processing Technology*, **90**, 1032-1040.
- [25] Shah, S.H., Khan, Z.M., Raja, I.A., Mahmood, Q., Bhatti, Z.A., Khan, J., Farooq, A., Rashid, N., Wu, D. 2010. «Low temperature conversion of plastic waste into light hydrocarbons». *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 15-20.

- [26] Aguado, J., Serrano, D.P., Escola, J.M. 2008. «Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A review». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 7982-7992.
- [27] Bockhorn, H., Hentschel, J., Hornung, A., Hornung, U. 1999.«Environmental engineering: Stepwise pyrolysis of plastic waste». *Chemical Engineering Science*, **54**, 3043-3051.
- [28] Masuda, T., Kushino, T., Matsuda, T., Mukai, S.R., Hashimoto, K., Yoshida, S. 2001.«Chemical recycling of mixture of waste plastics using a new reactor system with stirred heat medium particles in steam atmosphere». *Chemical Engineering Journal*, **82**, 173-181.
- [29] Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M., Garagorri, E. 2001. «Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 789-801.
- [30] Aguado, R., Prieto, R., San José, M.J., Olazar, M., Alvarez, S., Bilbao, J. 2005. «Defluidization modelling of pyrolysis of plastics in a conical spouted bed reactor». *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **44**, 231-235.
- [31] Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J. 1992. «Stable operation conditions for gas-solid contact regimes in conical spouted beds». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **31**, 1784-1792.
- [32] Olazar, M., San José, M.J., Peñas, F.J., Arandes, J.M., Bilbao, J. 1994.«Gas flow dispersion in jet-spouted beds. Effect of geometric factors and operating conditions». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **33**, 3267-3273.
- [33] Olazar, M., San José, M.J., Alvarez, S., Morales, Bilbao, J. 2004. «Design of Conical Spouted Beds for the Handling of Low-Density Solids». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 655-661.
- [34] Olazar, M., San José, M.J., Llamosas, R., Bilbao, J. 1994.«Hydrodynamics of sawdust and mixtures of wood residues in conical spouted beds». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **33**, 993-1000.
- [35] Olazar, M., San José, M.J., Peñas, F.J., Aguayo, A.T., Bilbao, J. 1993. «Stability and hydrodynamics of conical spouted beds with binary mixtures». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **32**, 2826-2834.
- [36] Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Aguado, R., Bilbao, J. 2009. «Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85**, 345-351.
- [37] Sakata, Y., Udin, M.A., Muto, A., 1999. «Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 135-155.
- [38] Lee, K.H. 2009. «Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85**, 372-379.
- [39] Uemichi, Y., Nakamura, J., Itoh, T., Sugioka, M., Garforth, A.A., Dwyer, J. 1999. «Conversion of polyethylene into gasoline-range fuels by two-stage

- catalytic degradation using silica-alumina and HZSM-5 zeolite». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 385-390.
- [40] Takuma, K., Uemichi, Y., Ayame, A. 2000. «Product distribution from catalytic degradation of polyethylene over H-gallosilicate». *Applied Catalysis A: General*, **192**, 273-280.
- [41] Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M. 2012. «Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process». *Chemical Engineering Journal*, **207**, 27-34.
- [42] Arandes, J.M., Abajo, I., López-Valerio, D., Fernández, I., Azkoiti, M.J., Olazar, M., Bilbao, J. 1997. «Transformation of several plastic wastes into fuel by catalytic cracking». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 4523-4529.
- [43] Arandes, J.M., Ereña, J., Bilbao, J., López-Valerio, D., de la Puente, G. 2003. «Valorization of polyolefins dissolved in light cycle oil over HY zeolites under fluid catalytic cracking unit conditions». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**, 3952-3961.
- [44] Arandes, J.M., Ereña, J., Olazar, M., Bilbao, J., de la Puente, G. 2004. «Valorization of the blends polystyrene/light cycle oil and polystyrene-butadiene/light cycle oil over different HY zeolites under FCC unit conditions». *Energy Fuels*, **18**, 218-227.
- [45] Arandes, J.M., Torre, I., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J. 2007. «Catalytic cracking waxes produced by the fast pyrolysis of polyolefins». *Energy Fuels*, **21**, 561-569.
- [46] Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J. 2011. «Product Yields and Compositions in the Continuous Pyrolysis of High-Density Polyethylene in a Conical Spouted Bed Reactor». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 6650-6659.
- [47] Petit, C., Millien, A., Canstrari, F., Pannunzio, V., Virgili, A. 2012. «Experimental study on shear fatigue behaviour and stiffness performance of Warm mix Asphalt by adding synthetic wax». *Construction and Building Materials*, **34**, 537-544.
- [48] Arrakhiz, F.Z., El Achaby, M., Benmoussa, K., Bouhfid, R., Essassi, E.M., Qaiss, A. 2012. «Evaluation of mechanical and thermal properties of Pine cone fibers reinforced compatibilized polypropylene». *Materials and Design*, **40**, 528-535.
- [49] Arabiourrutia, M., Elordi, G., Lopez, G., Borsella, E., Bilbao, J., Olazar, M. 2012. «Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 230-237.