



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



RecuWaste
Resources and Life



APROVECHAMIENTO DEL CHAR OBTENIDO EN LA PIRÓLISIS DE RESIDUOS PLÁSTICOS COMO ADSORBENTE DE CO₂

M. Calero, A. Ligeró, G. Blázquez, A. Pérez, M.J. Muñoz, M.A. Martín-Lara

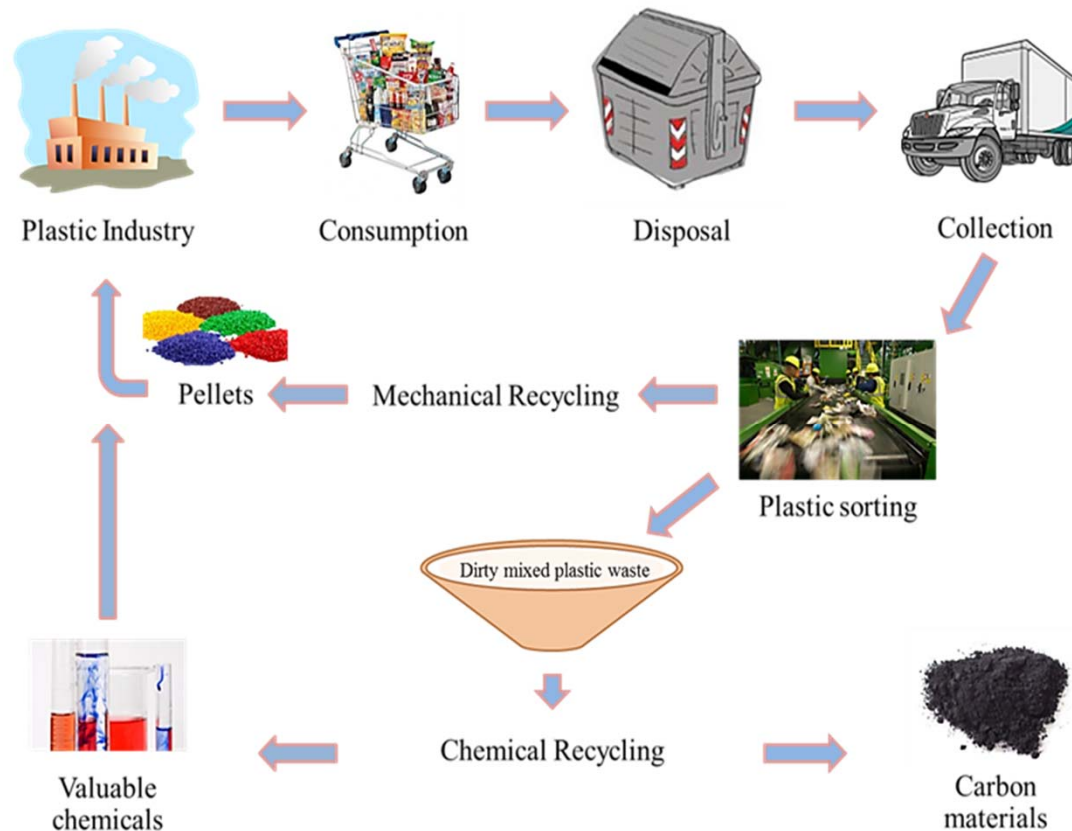
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada,

Email: mcalero@ugr.es; marianml@ugr.es

Mataró, octubre 2021

CONVERTIENDO EL PLÁSTICO MEZCLA NO RECICLABLE DE RESIDUOS SÓLIDOS MUNICIPALES EN PRODUCTOS QUÍMICOS Y MATERIALES CARBONOSOS DE ALTO VALOR (VALORPLASTIC)

PROJECT VALORPLASTIC (PID2019-108826RB-I00/SRA (State Research Agency)/10,13039/501100011033)



1

Identificar y caracterizar el flujo plástico de rechazo de las plantas de tratamiento mecánico-biológico de residuos domiciliarios

2

Estudiar la influencia de las condiciones de operación de la pirólisis térmica y del tipo de plástico sobre la distribución a productos y sobre las características físico-químicas de los productos generados

3

Desarrollar de rutas de mejora de la calidad de la fracción líquida obtenida basadas en el craqueo catalítico ex situ (pirólisis en dos etapas)

4

Analizar las características físico-químicas de la fracción sólida obtenida

5

Desarrollar rutas de mejora de la calidad de la fracción sólida obtenida basadas en procesos de activación ya establecidos en bibliografía

6

Evaluar los materiales sólidos obtenidos como adsorbentes de CO₂

Material Nativo

Residuos plásticos mezclados procedentes de la recogida no selectiva de residuos sólidos urbanos



PP (55,7%)

HIPS (8,6%)

EPS (10,1%)

FILM (27,2%)



TÉCNICAS DE IDENTIFICACIÓN

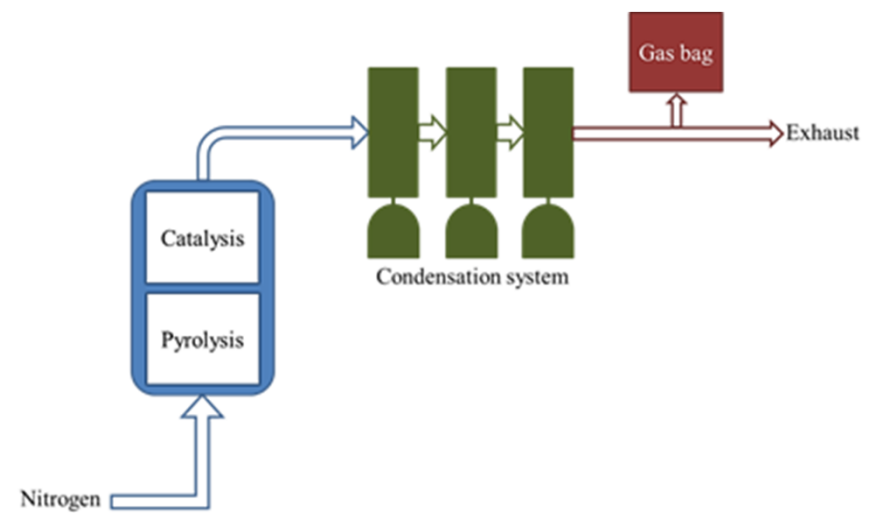
- Inspección visual
- Códigos de identificación usados por los fabricantes
- Espectroscopia de Infrarrojo Cercano (NIR) usando un equipo portátil (Thermo Scientific, modelo microPHAZIR AG)
- Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) (Perkin-Elmer, modelo Spectrum 65)
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (Analizador simultáneo TG-DSC, Perkin-Elmer, modelo STA6000)

BALA 1	
Peso	381,9 kg
Dimensiones	
Ancho	1,19 m
Alto	1,11 m
Longitud	1,36 m
BALA 2	
Peso	322,0 kg
Dimensiones	
Ancho	1,22 m
Alto	1,10 m
Longitud	1,25 m



METODOLOGÍA

ENSAYOS DE PIRÓLISIS



Material Nativo
Residuos plásticos mezclados procedentes de la recogida no selectiva de residuos sólidos urbanos



PIRÓLISIS

Atmósfera: N₂
Temperatura: 500 °C
Tiempo de residencia: 90 min
Rampa de calentamiento: 10 °C/min



Rendimiento a productos		
Líquido, %	Sólido, %	Gas, %
57,3	6,2	36,5

GAS DE VERTEDERO



BIOMETANO



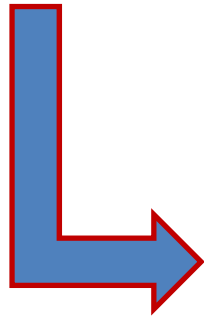
EVALUAR LOS MATERIALES SÓLIDOS OBTENIDOS COMO ADSORBENTES DE CO₂



DESARROLLAR RUTAS DE MEJORA DE LA CALIDAD DE LA FRACCIÓN SÓLIDA OBTENIDA BASADAS EN PROCESOS DE ACTIVACIÓN YA ESTABLECIDOS EN BIBLIOGRAFÍA



ANALIZAR LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LA FRACCIÓN SÓLIDA OBTENIDA



SÓLIDO DE PIRÓLISIS



METODOLOGÍA

PRODUCCIÓN DE ADSORBENTES A PARTIR DEL SÓLIDO DE PIRÓLISIS

Char nativo

Char nativo + Tratamiento con N₂

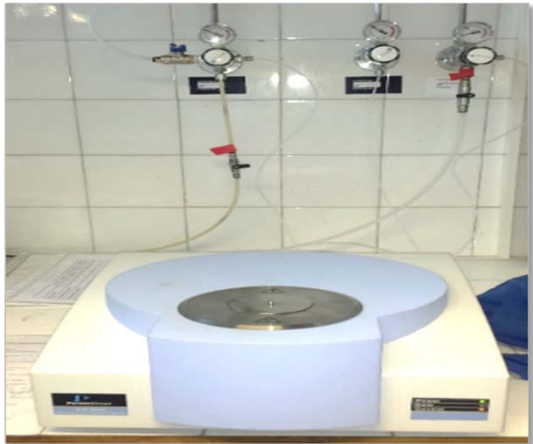
Char nativo + Tratamiento con CO₂

Char nativo + Tratamiento con NaOH

Char nativo + Tratamiento con KOH

HCl 1M
24 h a 120 °C

Ensayos adsorción CO₂



Calentamiento: 30 °C-T_f
Rampa de calentamiento: 10 °C/min
T_f: 760 °C, 800 °C, 840 °C
Dosis char/agente químico: 1/1 en peso

CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS

Caracterización química

- I. **Análisis inmediato:** El análisis inmediato determina la humedad (UNE-EN 14774-1), el contenido de cenizas (UNE-EN 14775) y de materia volátil (UNE-EN 15148) de una muestra en base seca. Se determina el contenido en carbono fijo por diferencia.
- II. **Análisis elemental:** El análisis elemental determina el contenido global de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en base seca. THERMO SCIENTIFIC Modelo Flash 2000.
- III. **Determinación de elementos mayoritarios y minoritarios:** UNE-EN 16967 y UNE-EN 16968.

Caracterización textural

- I. **Microscopía de barrido:** AURIGA (FIB-FESEM) de Carl Zeiss SMT.
- II. **Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C:** Volumen total de poros, área superficial (S_{BET}), etc. ASAP 2010 Micromeritics.
- III. **Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C:** Volumen total de microporos accesibles al adsorbato, área superficial de microporos (S_{mic}), etc. TriStar 3000 Micromeritics.

Ensayos
adsorción
CO₂

METODOLOGÍA

EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL RENDIMIENTO
DE LOS ADSORBENTES PARA LA PURIFICACIÓN
DEL GAS DE VERTEDERO



Termobalanza
Perkin Elmer
STA 600

- I. **Etapa de secado:** calentamiento desde temperatura ambiente hasta 200 °C, temperatura a la que se mantiene la muestra durante aproximadamente 30 min, bajo atmósfera inerte de N₂ (flujo de 50 mL/min). Durante esta etapa se eliminan la humedad y otras especies que pudieran estar fisisorbidas en la muestra.
- II. **Etapa de enfriamiento:** enfriamiento desde 200 hasta la temperatura de adsorción. Se mantiene el flujo de N₂.
- III. **Etapa de adsorción isotérmica:** A continuación, se cambia el flujo a 50 mL/min de CO₂ y se mantiene el tiempo necesario hasta alcanzar una masa de muestra constante. En esta etapa se produce un aumento de masa debido a la adsorción de CO₂, de modo que la diferencia entre la masa inicial de la muestra seca (al finalizar la etapa de enfriamiento) y la masa final, será el parámetro de medida de la capacidad de captura de la muestra, debida a la adsorción de CO₂ sobre la superficie del sólido.

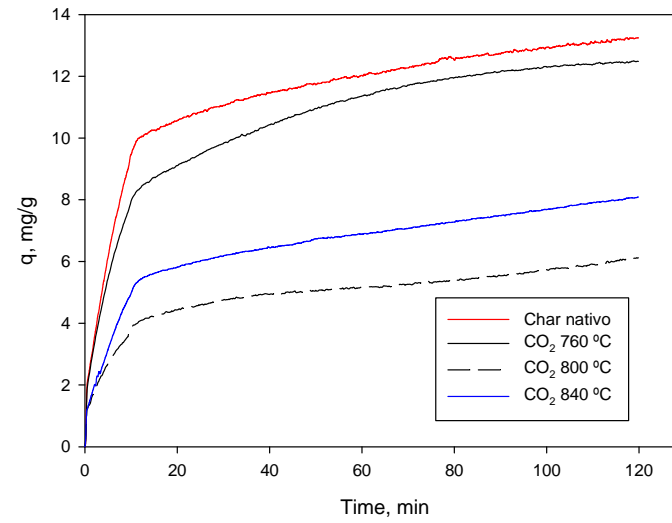
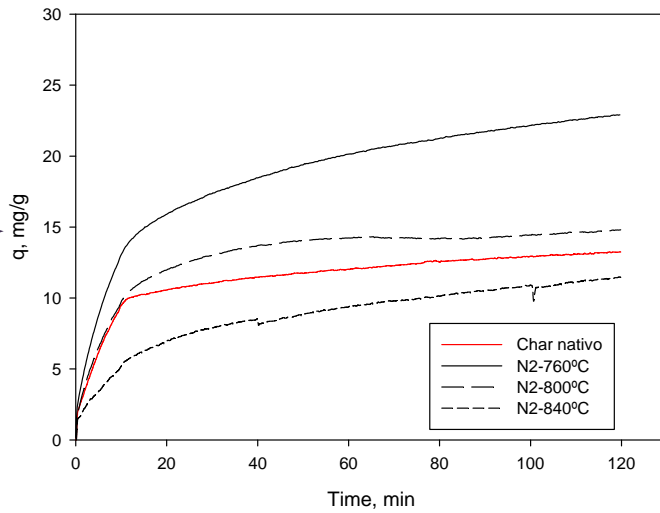
RESULTADOS

ELECCIÓN DEL TIPO DE ACTIVACIÓN

Activante	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	q, mg/g
N₂	Calentamiento 10 °C/min 30-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	---	---	22,9
N₂	Calentamiento 10 °C/min 30-800 °C	Mantenimiento 1 h 800 °C	---	---	14,8
N₂	Calentamiento 10 °C/min 30-840 °C	Mantenimiento 1 h 840 °C	---	---	11,5
CO₂	Calentamiento 10 °C/min 30-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	---	---	12,5
CO₂	Calentamiento 10 °C/min 30-800 °C	Mantenimiento 1 h 800 °C	---	---	6,1
CO₂	Calentamiento 10 °C/min 30-840 °C	Mantenimiento 1 h 840 °C	---	---	8,1
N₂/NaOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	27,6
N₂/NaOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-800 °C	Mantenimiento 1 h 800 °C	29,7
N₂/NaOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-840 °C	Mantenimiento 1 h 840 °C	28,7
N₂/KOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	47,1
N₂/KOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-800 °C	Mantenimiento 1 h 800 °C	48,3
N₂/KOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-840 °C	Mantenimiento 1 h 840 °C	36,8

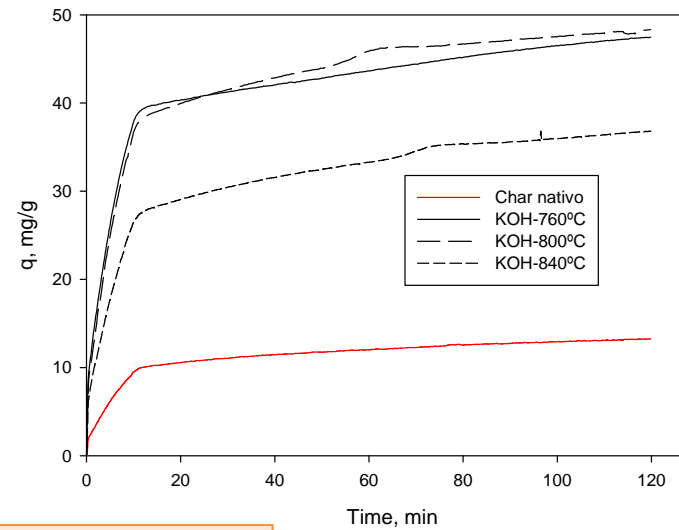
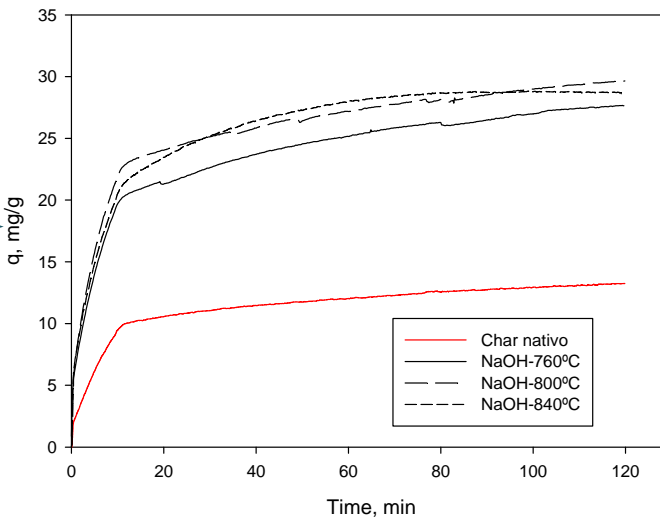
RESULTADOS

N₂



CO₂

NaOH



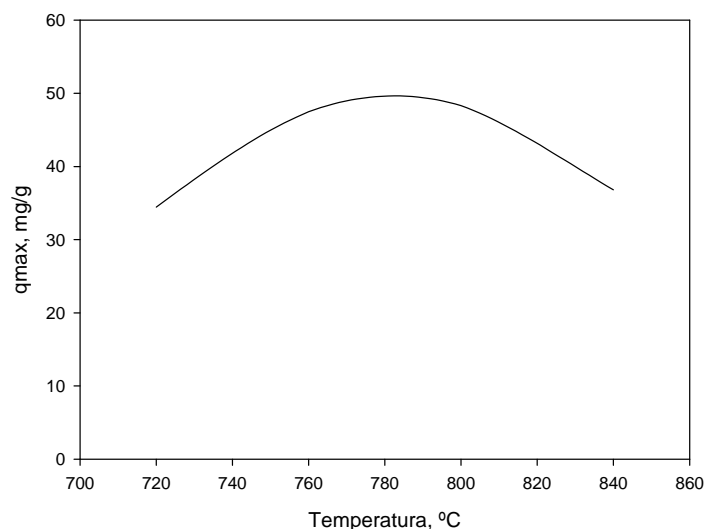
KOH

Mejor tratamiento: KOH

RESULTADOS

ELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN

Activante	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	q, mg/g
N₂/KOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-720 °C	Mantenimiento 1 h 720 °C	34,5
N₂/KOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	47,1
N₂/KOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-780 °C	Mantenimiento 1 h 780 °C	48,3
N₂/KOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-800 °C	Mantenimiento 1 h 800 °C	48,3
N₂/KOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-820 °C	Mantenimiento 1 h 820 °C	42,7
N₂/KOH	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-840 °C	Mantenimiento 1 h 840 °C	36,8



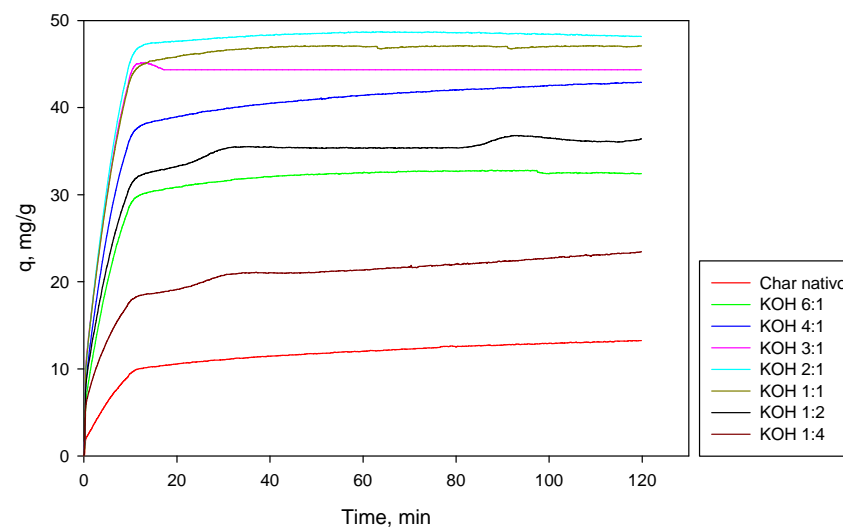
Mejor temperatura de
tratamiento: 760 °C

RESULTADOS

ELECCIÓN DE LA RELACIÓN CHAR-AGENTE ACTIVANTE

Dosis	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	q, mg/g
Char-KOH 6:1	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	32,4
Char-KOH 4:1	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	42,9
Char-KOH 3:1	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	44,3
Char-KOH 2:1	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	48,2
Char-KOH 1:1	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	47,1
Char-KOH 1:2	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	36,4
Char-KOH 1:4	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	23,5

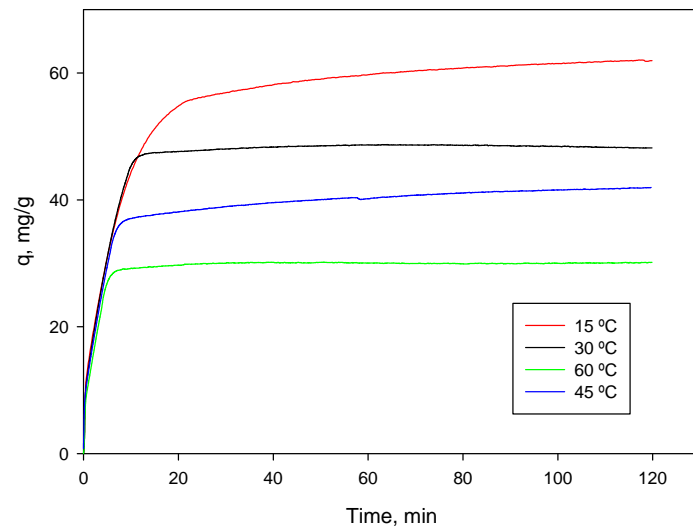
Mejor dosis char-KOH: 2:1



RESULTADOS

EFEECTO DE LA TEMPERATURA DE ADSORCIÓN

Dosis	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	T_{ads} , °C	q, mg/g
Char-KOH 2:1	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	15	62,0
Char-KOH 2:1	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	30	48,2
Char-KOH 2:1	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	45	42,0
Char-KOH 2:1	Calentamiento 10 °C/min 30-300 °C	Mantenimiento 1 h 300 °C	Calentamiento 10 °C/min 300-760 °C	Mantenimiento 1 h 760 °C	60	30,1



Mejor temperatura de adsorción 15 °C

LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS

- Relacionar las principales propiedades del sólido con el proceso de adsorción para identificar los mecanismos implicados en el mismo.
- Realizar ensayos en continuo, utilizando columnas de relleno, para la adsorción de diferentes gases (CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 , etc.).
- Evaluar la selectividad del sólido con respecto a los gases ensayados.
- Realizar ensayos en continuo con un biogás de vertedero real (composición aproximada 50 % CH_4 , 40 % CO_2 , 5 % N_2 y el resto O_2 , H_2 y H_2S principalmente).
- Estudiar el comportamiento dinámico de la columna y realizar su modelización de cara al estudio del escalado del proceso.
- Realizar un estudio económico y ambiental (mediante un análisis de ciclo de vida) sobre la viabilidad de utilizar el sólido para la depuración del gas de vertedero.