

## مدیریت پسماندهای پلاستیکی زیست تخریب پذیر و کاهش مشکلات زیست محیطی ناشی از آن از

### طریق تبدیل آنها به سوخت های هیدروکربنی مفید

مصطفی رضوانی پور<sup>۱</sup>، فریدون علیخانی حصار<sup>۲</sup>، محمد پازوکی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده انرژی

<sup>۲</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادیها

<sup>۳</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده انرژی

### چکیده

افزایش جمعیت جهان از یک طرف و رشد صنایع همراه با پیشرفت تکنولوژی از طرف دیگر باعث افزایش مصرف سوخت های فسیلی از جمله نفت و گاز طبیعی شده است، در نتیجه پیش بینی اتمام ذخایر نفتی در دهه های آینده دور از انتظار نیست. از طرفی با توجه به کاربرد گسترده پلاستیک ها در زندگی بشر، مصرف پلاستیک ها با افزایش جمعیت به طور چشمگیری افزایش می یابد. ورود این حجم عظیم از ضایعات پلاستیکی به طبیعت، آثار زیانباری را برای محیط زیست به همراه خواهد داشت. در اینمیان مدیریت صحیح ضایعات پلاستیکی می تواند نقش مؤثری در حفظ محیط زیست ایفا کند. از روش های مختلف بازیافت ضایعات پلاستیکی می توان به سوزاندن ضایعات در زباله سوزها، دفن ضایعات در زمین، به آب ریختن ضایعات و ... اشاره کرد. سوزاندن پلاستیک ها در محیط آزاد باعث متصاعد شدن گازهایی همچون  $PbO, NH_3, NO_2, NO, CO$  و ... می شود و دفن در زمین و به آب ریختن ضایعات با توجه به تجزیه ناپذیری پلاستیک ها در بیش از چندصدسال آسیب های جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می سازد. با توجه به پیامدهای زیست محیطی و هزینه های بالای اقتصادی روش های فوق، محققین در سال های اخیر به مطالعه بر روی روش های جایگزین مدیریت ضایعات پلاستیکی پرداخته اند. در این مقاله به بازیابی ضایعات پلاستیکی از طریق تبدیل آنها به سوخت های هیدروکربنی مفید، به عنوان یکی از روش های مؤثر مدیریت ضایعات پلاستیکی، که از نظر اقتصادی و زیست محیطی نیز قابل توجهی می باشد پرداخته می شود.

**کلمات کلیدی:** محیط زیست، مدیریت پسماند، ضایعات پلاستیکی

### ۱- مقدمه

رشد مقدار ضایعات پلاستیکی مشکلات زیست محیطی بیشماری را در سطح جهان ایجاد کرده اند. نرخ رشد اقتصادی در حال حاضر بدون ذخیره انرژی فسیلی نظیر نفت خام، گاز طبیعی یا زغال سنگ غیر قابل تصور است. مدیریت مناسب ضایعات یکی از وجوه مهم توسعه پایدار است. ضایعات پلاستیکی بخش قابل توجهی از ضایعات شهری را شامل می شوند، علاوه بر این، مقادیر زیاد ضایعات پلاستیکی به عنوان محصول جانبی یا محصول معیوب در صنعت و کشاورزی در حال افزایش است. طبق تخمین ها، ضایعات پلاستیکی حدود ۱۵-۲۵ درصد ضایعات شهری را تشکیل می دهند. مقدار مواد پلاستیکی در اروپا ۲۵ میلیون تن بوده و تا سال های آینده به ۳۵ میلیون خواهد رسید [۱ و ۲]. امروزه سه روش برای استفاده از پلاستیک های ضایعاتی وجود دارد: دفن در زمین، سوزاندن - با یا بدون بازیابی انرژی - و بازیافت. بیشترین مقدار ضایعات پلاستیکی توسط دفن (۶۵-۷۰ درصد)، و سوزاندن (۲۰-۲۵ درصد) دفع میشوند، بازیافت تنها حدود ۱۰ درصد می باشد. بعلاوه، مشکل ضایعات نمی تواند توسط دفن یا سوزاندن حل شود، زیرا انبار کردن مناسب و امن گران قیمت است، و سوزاندن نشر گازهای گلخانه ای و سمی از جمله  $CO_x$ ،  $SO_x$ ،  $NO_x$  را افزایش می دهد. بازیافت می تواند به شکل های مهمی تقسیم بندی شود، از جمله بازیافت مکانیکی و شیمیایی. بازیافت شیمیایی یک روش گرمایی است که توسط آن زنجیرهای بلندپلیمرهای آلکیل به یک مخلوط با هیدروکربن های بیشتر شکسته می شود. این یکی از راههای آینده نگر برای استفاده از پلیمرهای ضایعاتی است. بازیافت گرمایی پلیمرهای ضایعاتی تحت شرایط مختلف گرمایی و کاتالیستی به خوبی توسط محققان مورد بررسی قرار گرفته است. فهمیده شد که بازده و خواص شیمیایی محصولات توسط کاتالیست می تواند بهبود یابد. در واکنش های ناپیوسته کاتالیست می تواند به سادگی افزوده شود، اما در سیستم های پیوسته به علت تغییر خواص ضایعات مشکل خواهد بود [۳].

این روزها در اروپا، سالانه حدود ۲۴ درصد از ضایعات پلاستیکی تولید شده توسط مصرف کنندگان خانگی بازیافت می شود و بسیاری از آنها توسط فرآیندهای مکانیکی بازیافت می شوند، در حالی که نرخ بازیافت شیمیایی در این ضایعات کمتر از یک درصد می باشد. فرآیندهای جدیدی لازم است تا درصد بازیافت شیمیایی را افزایش دهد و پیرولیز ممکن است به عنوان یک انتخاب مناسب در تهیه مایعات با ارزش و سوخت های گازی از ضایعات پلاستیکی به کار برده شود. در فرآیند پیرولیز، اجزاء آلی مواد شکسته می شوند و به محصولات مایع و گازی تجزیه می گردند که می توانند به عنوان سوخت و یا منابع شیمیایی مفید استفاده شوند. مواد غیر آلی (پرکننده ها، فلزات) بدون تغییر باقی می ماند و از هرگونه اتصال آزاد می باشد. بنابراین فلزات باید جدا شوند و باقی مانده ی جامد باید دوباره مورد استفاده واقع شود (افزودنی، پرکننده، رنگدانه). پیرولیز به عنوان یک تکنیک بازیافت درست برای جریان ضایعات شامل پلاستیک های مخلوط و دیگر مواد می باشد در جایی که بازیافت مکانیکی امکان پذیر نیست [۴ و ۵].

پیرولیز پلاستیک های ضایعاتی و نو در سال های اخیر به شدت مورد مطالعه قرار گرفته است [۶-۱۰]. علیرغم اینکه راکتورهای بچ (batch) و سمی بچ (semi-batch) از تغییرات دمایی به علت پایین بودن قابلیت هدایت حرارتی و بالا بودن ویسکوزیته ضایعات پلاستیک رنج می برند، آنها می توانند در مقیاس های بزرگ آزمایشگاهی مورد استفاده واقع شوند، جایی که آنها به راحتی قابل طراحی بوده و قابل عمل می باشند. در کنار اینها، آنها قادر به کار کردن با نمونه های بزرگ و با اندازه های بزرگ ذرات هستند که شرایط نزدیکتری در مقایسه با کاربردهای صنعتی دارند [۱۱]. در میان پارامترهای عملیاتی تاکنون دما بیشترین مورد مطالعه در میان متغیرها را داشته است، جایی که این پارامتر بیشترین تأثیر را در کراکینگ حرارتی پلاستیک محصولات پیرولیز دارد [۱۲-۱۴]. چنین واکنش هایی از زمان ماند بسیار تأثیر پذیرند، اگرچه گزارشات مورد مطالعه واقع شده در این زمینه مبنی بر تأثیر زمان بر محصولات پیرولیز کم می باشد [۱۵ و ۱۶].

از طرف دیگر، بسیاری از مطالعات اشاره شده بالا در مورد پلاستیک های شخصی و یا ترکیبات ساده و یا مقدار پلاستیک کم می باشد که به صورت ضایعات پلاستیک واقعی ظاهر نمی شود. تقریباً مطالعات پیرولیز که شامل PVC و PET در پلاستیک های ساده باشد موجود نیست در حالی که این دو نوع از پلاستیک ممکن است مسائل و مشکلاتی از قبیل خوردگی، گرفتگی خطوط لوله را ایجاد می نماید. الکس و همکاران در تحقیقی بر روی پیرولیز ترکیب پلاستیک های پیچیده مانند PVC و PET که خواص مشابه ضایعات پلاستیکی واقعی را دارند کار کرده اند [۱۱]. پلاستیک ها در زمان کم قابل تجزیه بیولوژیکی نمی باشند از طرفی نابودی آنها از طریق سوزاندن، مشکلات جدی آلودگی هوا را به سبب آزاد کردن ذرات در هوا را باعث می شود [۱۷ و ۱۸]. بازیافت به عنوان یک پاسخ اصلی به چالش های محیطی در مقابله با صنعت پلاستیک است. بازیافت معانی مختلفی را با توجه به پلاستیک ها دارد و می تواند به فرم های بازیافت اولیه، ثانویه، درجه درجه سوم و یا درجه چهارم تقسیم شود [۱۹]. بازیافت نوع سوم به پلاستیک و مونومرهای تشکیل دهنده ی آن بستگی دارد [۲۰]. مواد خام بدست آمده دوباره تحت فرآیندهایی به مواد پلاستیکی و دیگر محصولات تبدیل می شوند.

گزارشاتی در مورد پیرولیز پلی الفین ها و تبدیل آنها به هیدروکربن های آروماتیک به کمک کاتالیزورهای فلزی فعال شده با کربن [۲۱ و ۲۲] کراکینگ پلی استایرن و پلی اتیلن توسط سیلیکا-آلومینا [۲۳] بازیابی روغن های سنگین از پلاستیک های ضایعاتی توسط کاتالیست زئولیت [۲۴ و ۲۵] و دیگران [۲۶ و ۲۷] موجود است.

نتایج تحقیقات نشان می دهد که تبدیل ضایعات پلاستیکی به سوخت های مایع در دمای نسبتاً بالا (۴۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد) و کنترل کردن فشار بالای هیدروژن (۸۰۰ تا ۲۰۰۰ psi) در مقیاس آزمایشگاهی امکان پذیر است [۲۰ و ۲۸ و ۲۹].

## ۲- تأثیر دما و زمان بر پیرولیز ضایعات پلاستیک

دما و زمان دو پارامتر مهم در واکنش پیرولیز می باشند. در سال ۲۰۱۱ تأثیر دما و زمان در محصولات به دست آمده از پیرولیز ضایعات پلاستیکی توسط الکس و همکاران بررسی شد. به وسیله ی نویسندگان اثبات شد که دما تأثیر زیادی در رفتار مایعات پیرولیز و تأثیر کمتر در محصولات گاز و جامد دارد. در کمترین دمای آزمایش شده (۴۶۰ درجه سانتیگراد)، نسبت زیادی از یک مایع ویسکوز با محتویات بالای زنجیره هیدرو کربنی بدست آمده است و در حالی که در بالاترین دمای آزمایش شده (۶۰۰ درجه سانتیگراد) نسبت کمی از مایعات با محتویات بالای آروماتیک تولید شده است. به جز در مواردی که زمان واکنش بسیار کوتاه باشد (۰ تا ۱۵ دقیقه) تأثیر زمان به اندازه تأثیر دما قوی نیست. ۱۵ تا ۳۰ دقیقه به عنوان بازه ی زمانی بهینه واکنش به تثبیت رسیده است. زمانی که تبدیل کلی به دست آمد، زمان های واکنش طولانی تر هیچ تأثیری در تولید و خصوصیات محصولات نخواهد داشت. درجه حرارت ۵۰۰ درجه سانتیگراد به عنوان بهترین دما در پیرولیز ضایعات پلاستیکی هم در تبدیل و هم در کیفیت محصولات گزارش شده است [۱۱].

مخلوط پلاستیک که مورد آزمایش شامل مواد زیر است:

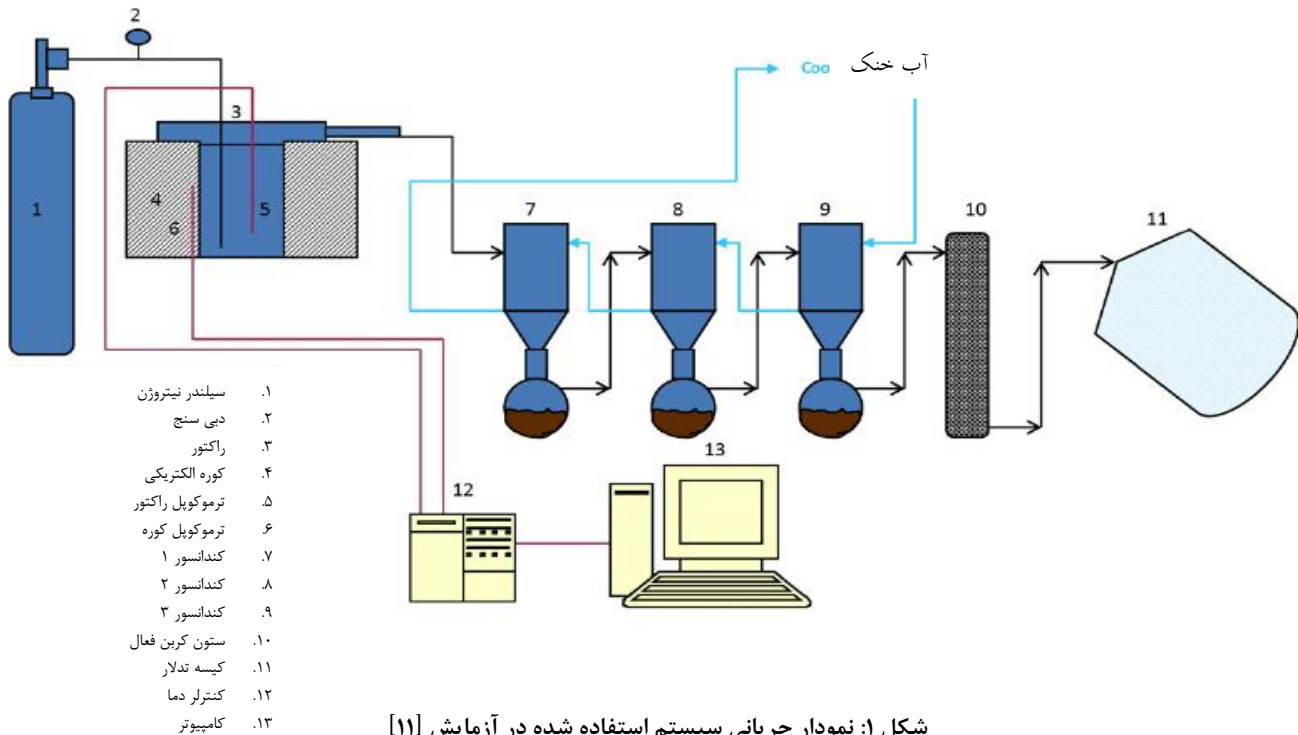
۱- پلی اتیلن (PE) نو تهیه شده توسط رپسول کمیکا و مورد استفاده در کاربردهای خانگی ۲- پلی پروپیلن (PP) نو تهیه شده توسط رپسول کمیکا و برای کاربردهای عمومی ۳- پلی استایرن (PS) نو تهیه شده توسط داو کمیکال ۴- پلی اتیلن ترفتالات (PET) ضایعاتی شسته شده و آسیاب شده که از بازیافت بطری ها حاصل شده تهیه شده توسط رامپلاست ۵- پلی وینیل کلراید (PVC) ضایعاتی تهیه شده از انواع مختلف بطری ها و تهیه شده توسط کیگار. نسبت های پلاستیک در مخلوط مورد نظر شامل ۴۰ درصد پلی اتیلن، ۳۵ درصد پلی پروپیلن، ۱۸ درصد پلی استایرن، ۴ درصد پلی اتیلن ترفتالات و ۳ درصد پلی وینیل کلراید به اندازه یک ساچمه (۳ میلیمتر) برای آزمایش پیرولیز بود.

آزمایشات پیرولیز در راکتور سمی بچ استنلیس استیل به حجم  $3 \text{ dm}^3$  در فشار اتمسفر انجام گرفت. ۱۰۰ گرم از نمونه در داخل راکتور قرار گرفت و جریان نیتروژن با نرخ  $1 \text{ dm}^3/\text{min}$  از داخل آن عبور می کند. نرخ حرارت دهی سیستم به میزان ۲۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه است. برای مطالعه دما در این تحقیق، نمونه ها به اندازه های ۴۶۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد حرارت می بینند و در تمام این دماها به مدت ۳۰ دقیقه باقی می ماندند، این زمان به عنوان زمان استاندارد بر اساس مطالعات انجام شده قبلی نویسندگان بر روی ضایعات پلیمری دیگر انتخاب شده است [۳۰-۳۰].

۳۲]. تأثیر زمان بر پیرولیز توسط زمان های واکنش ۰، ۱۵، ۳۰ و ۱۲۰ دقیقه بررسی شد و بهترین زمان از میان آزمایش های انجام شده انتخاب شد.

در طول هر آزمایش بخارات خارج شده از راکتور از میان کندانسور و جداکننده گاز مایع عبور می کنند و مایعات کندانس شده جمع آوری می شوند و محصولات غیر قابل کندانس از بستر کربن فعال عبور کرده و توسط کیسه های پلاستیکی تدلار جمع آوری می گردند و برای آنالیز کروماتوگرافی گازی فرستاده می شوند.

با توجه به مواد خام اولیه، مقدار مواد جامد و مواد مایع بدست آمده بعد از واکنش پیرولیز وزن می شوند و بازده پیرولیز به صورت درصد وزنی محاسبه می شود. کیفیت گازهای خروجی توسط کروماتوگرافی گازی سنجیده می شود. فرآیند آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است.



## ۲-۱- تأثیر دما

برای بررسی تأثیر دما بر پیرولیز، آزمایشات در دماهای ۴۶۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. بازده دماهای مختلف بدست آمده و در جدول ۱ گزارش شده است. همانطور که قابل مشاهده است بازده جامد در تمام آزمایشات مقدار

ثابتی دارد در صورتی که بازده گاز و مایع به شدت تحت تأثیر دما قرار دارند و در دماهای بالاتر بازده گاز بالاتر و بازده مایع پایین تر به دست می آید. این نتایج همچنین توسط بسیاری از نویسندگان دیگر گزارش شده است [۱۲ و ۳۳ و ۳۴].

جدول ۱: تأثیر دما بر بازده پیرولیز (wt%) [۱۱]

Temperatur (° C)	Liquids	Gases	Solids
۴۶۰	۷۲	۲۶/۹	۱/۱
۵۰۰	۶۵/۲	۳۴/۰	۰/۸
۶۰۰	۴۲/۹	۵۶/۲	۰/۹

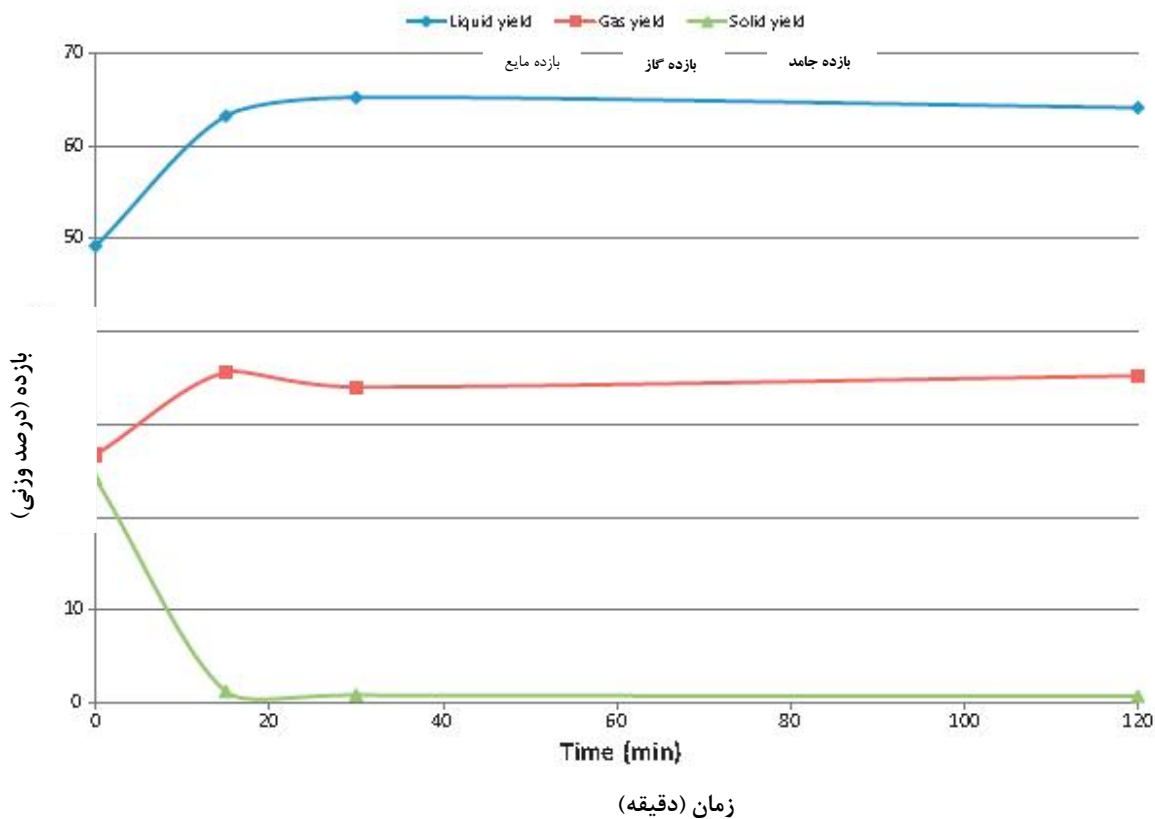
مایعات پیرولیز به دست آمده در دماهای ۴۶۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد به طور عمده از آروماتیک ها ( ۷۱/۷ و ۷۳/۹ درصد) و هیدروکربن های غیر اشباع (در حدود ۲۲/۳ درصد) تشکیل شده اند. همچنین مایعات به دست آمده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد تقریباً از ترکیبات آروماتیک تشکیل شده اند. ترکیبات عمده مایعات پیرولیز شامل استایرن و تولوئن می باشد که با افزایش دما مقدار استایرن کاهش می یابد و مقدار تولوئن افزایش می

یابد. همچنین گازهای پیرولیز از هیدروکربن های با رنج  $C_1$  تا  $C_6$ ، هیدروژن، دی اکسید کربن و مقداری منواکسید کربن تشکیل شده است. در دمای  $600^\circ C$  درجه سانتیگراد مقادیر بیشتری از گازهای  $C_1$  تا  $C_3$  ( $70/8$  درصد) تولید می شود و بعد از آن گازهای  $C_4$  تا  $C_6$  ( $25/8$  درصد) تولید می شود، در مقایسه با آزمایش انجام شده در دماهای  $460^\circ C$  و  $500^\circ C$  درجه سانتیگراد ( $59$  و  $59/6$  درصد از گازهای  $C_1$  تا  $C_3$  و  $36/9$  و  $36/3$  درصد از گازهای  $C_4$  تا  $C_6$ )، جامدات پیرولیز به طور کلی از کربن و مقداری هیدروژن و مقادیر متغیر کمی از دیگر عناصر تشکیل شده اند. جامدات پیرولیز موادی دارای ارزش حرارتی بسیار بالا می باشند و می توانند به عنوان جایگزین مناسبی برای سوخت های فسیلی جامد مورد استفاده قرار گیرند.

## ۲-۲- تأثیر زمان

همانگونه که قبلاً اشاره شد دمای  $500^\circ C$  درجه سانتیگراد به عنوان بهترین دما برای انجام آزمایشات پیرولیز ضایعات پلاستیک مورد مطالعه می باشد. تأثیر زمان واکنش در بازه  $0$  تا  $120$  دقیقه مورد تحقیق بوده است.

ارزیابی بازده های جامد، گاز و مایع به عنوان تابعی از زمان در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود بازده جامد از زمان  $0$  تا  $15$  دقیقه کاهش می یابد و در  $15$  دقیقه ثابت می ماند، بازده جامد بسیار کم می باشد (در حدود  $1$  درصد وزنی) و بازده مایع از  $0$  تا  $30$  دقیقه افزایش می یابد و به بالاترین مقدار خود یعنی  $65/2$  درصد می رسد.



شکل ۲: بازده پیرولیز ( $Wt\%$ ) به عنوان تابعی از زمان در دمای  $500^\circ C$  درجه سانتیگراد [۱۱]

همچنین در دمای  $500^\circ C$  درجه سانتیگراد، بازده آروماتیک ها از زمان  $0$  تا  $30$  دقیقه کاهش می یابد و سپس ثابت می ماند و بازده الفین های خطی و شاخه دار از زمان  $0$  تا  $30$  دقیقه افزایش می یابد و سپس ثابت می ماند. سهم هیدروکربن های سبک مانند متان و اتان، ترکیبات اکسیدی مانند دی اکسید کربن و منو اکسید کربن با گذشت زمان کاهش می یابد. در مورد جامدات پیرولیز، مقادیر کربن ( $83/8$  درصد وزنی) و هیدروژن ( $14$  درصد وزنی)

در زمان صفر دقیقه کاملاً شبیه پلی الفین ها می باشد. بنابراین محصول تبدیل نشده واکنش عمدتاً شامل PE و PP است. این مطلب توسط آنالیز ترموگراویمتریک پلاستیک های منحصر به فرد تأیید شده

است، که نشان می دهد تجزیه دوباره این پلاستیک ها نسبت به پلاستیک ها در حالت مخلوط تا حدودی در دماهای بالاتر رخ می دهد [۱۱].

### ۳- روش تحقیق

در تحقیق انجام شده از پلاستیک های ضایعاتی خانگی از جنس پلی استایرن معمولی (GPPS) تهیه شده توسط شرکت پتروشیمی تبریز استفاده شد. واکنش درون مخزن استنلیس استیل به حجم ۲ لیتر، همراه با کاتالیست آلومینا از دمای ۰ تا ۴۵۰ با نرخ ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد. زمان ماند در این دما ۳۰ دقیقه بود. از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل برای واکنش استفاده شد. محصولات مایع واکنش شامل استایرن به مقدار ۵۷ درصد، ترکیبات بنزنی حدود ۳۰ درصد و مقدار کمی از محصولات هیدروکربنی دیگر مانند تولوئن، نفتالن و غیره می باشد.

### ۴- نتیجه گیری

پیرولیز به عنوان یک انتخاب جذاب برای بازیافت ضایعات پلاستیک مخلوط است، استفاده از کاتالیست می تواند فرایند را به طور چشمگیری بهبود بخشد. تبدیل به مایعات و گازها بیش از ۹۹ درصد وزنی است. مایعات ممکن است به عنوان سوخت جایگزین که دارای ارزش حرارتی بالا بوده مورد استفاده قرار گیرند و یا به عنوان منابع شیمیایی با ارزش به حساب آیند، مانند استایرن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن ها. گازها می توانند به عنوان تأمین کننده انرژی مورد نیاز فرآیند و مازاد آن به عنوان تولید برق اضافی استفاده شوند، که نشان می دهد پیرولیز ضایعات پلاستیک به عنوان فرآیند پایدار انرژی دار است. زمانی که دمای پیرولیز بالا می رود، بازده گاز به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد و بازده مایع را کاهش می دهد. دمای ۴۶۰ درجه سانتیگراد به عنوان پایین ترین دمایی است که در آن تبدیل کلی بدست می آید. دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه برای پیرولیز ضایعات پلاستیک، هم در تبدیل و هم در کیفیت مایعات پیرولیز، است. زمان واکنش بین ۱۵ تا ۳۰ دقیقه برای تبدیل کلی ضایعات پلاستیک کافی است.

### ۵- مراجع

- [1] Aguado J, Serrano DP. In: Clark JH, editor. Feedstock recycling of plastic wastes. Cambridge: RSC: 1999.
- [2] Sartorius I. Development of Plastics Manufacturing Industry in Europe, ICS-UNIDO Conference, Italy, 2002.
- [3] Wong ACY, Lam F. Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA. Polym Test 2002;21:691-6.
- [4] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review, Waste Manag. 29 (2009) 2625-2643
- [5] M.T. Carvalho, C. Ferreira, A. Portela, J.T. Santos, Application of fluidization to separate packaging waste plastics, Waste Manag. 29 (2009) 1138-1143
- [6] M. Blazso, Zs. Czegeny, Cs. Coma, Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis, J. Anal. Appl. Pyrolysis 64 (2002) 249-261.
- [7] B. Saha, P. Karthik Reddy, A.K. Ghoshal, Hybrid genetic algorithm to find the best model and the globally optimized overall kinetics parameters for thermal decomposition of plastics, Chem. Eng. J. 138 (2008) 20-29.
- [8] U. Hujuri, A.K. Ghoshal, S. Gumma, Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for low density polyethylene

from gas chromatographic study, Waste Manag. 30 (2010) 814-820.

- [9] W. Kaminsky, J.S.kim, Pyrolysis of mixed plastic into aromatics, J. Anal. Appl. Pyrolysis 51 (1999) 127-134
- [10] W. Kaminsky, M. Predel, A. Sadiki, Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidized bed, Polym. Degrad. Stab. 85 (2004) 1045-1050.
- [11] A. Lopez, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados, Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic waste in a semi-batch reactor, 10 (2011).
- [12] A.M. Li, X.D. Li, S.Q. Li, Y. Ren, Y. Chi, J.H. Yan, K.F. Cen, Pyrolysis products, J. Anal. Appl. Pyrolysis 50 (1999) 149-162.
- [13] T. Yoshioka, G. Grause, C. Eger, W. Kaminsky, A. Okuwaki, Pyrolysis of poly ethylene terephthalate in a fluidised bed plant, Polym. Degrad. Stab. 86 (2004) 499-504.
- [14] L. Ji, A. Hervier, M. Sablier, Study on the pyrolysis of polyethylene in the presence of iron and copper chlorides, Chemosphere 65 (2006) 1120-1130.
- [15] K. Smolders, J. Baeyens, Thermal degradation of PMMA in fluidised beds, Waste Manag. 24 (2004) 849-857.
- [16] M.L. Mastellone, F. Perugini, M. Ponte, U. Arena, Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene, Polym. Degrad. Stab. 76 (2002) 479-487.
- [17] L. Saeed, R. Zevenhoven, Energy Sources 24 (2002) 41.
- [18] S.H. Hamid, M.B. Amin, J. Appl. Polym. Sci. 55 (1995) 1385.
- [19] United Nations Industrial Development Organization. Advances in Materials Technology Monitor, 1995, pp. 2, 4.
- [20] W. Hodek, in: proceedings of International Conference on Coal Science Newcastle-Upon-Tyne, UK, (1991), p. 782.
- [21] D.S. Scott, S.R. Czernik, J. Piskorz, D. Radlien, A.G. St, Energy Fuels 4 (1990) 407.

- [22] L.M. Stock, M.D. Ettinger, Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 40 (1995) 1.
- [23] M. Yamamoto, N. Takamiya, Bulletin of Science and Engineering Research Laboratory, vol. 111, Waseda University, 1985,, p. 8.
- [24] A.R. Songip, T. Masuda, H. Kuwahara, K. Hashimoto, Appl. Catal. B 2 (1993) 153.
- [25] S. Ali, A.A. Garforth, D.H. Harris, D.J. Rawlence, Y. Uemichi, Catal. Today 75 (2002) 247.
- [26] X. Xiao, W. Zmierczak, J. Shabtai, Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 40 (1995) 4.
- [27] W. Ding, J. Liang, L.L. Anderson, Energy Fuels 40 (1997) 9.
- [28] H. Kastner, W. Kaminsky, Hydrocarbon Process. (1995) 109.
- [29] J.S. Hwang, C.W. Curtis, Fuel Process Technol. 30 (1992) 47.
- [30] A. Torres, Pirolisis de residuos polimericos compuestos termoestables: productos obtenidosy sus aplicaciones, Ph.D.Thesis, University of the Basque Country, Bilbao (Spain), 1998.
- [31] J.A. Legarreta, I. de Marco, J.F. Cambra, M.J. Chomon, A. Torres, M.F. Laresgoiti, K. Gondra, E. Zhan, Recycling fiberglass reinforced polyester plastic wastes by pyrolysis, in III International Congress on Energy Environment and Technological Innovation Proceedings, Caracas (Venezuela), 1995, pp. 255-259.
- [32] I. de Marco, J.A. Legarreta, J.A. Legarreta, J.F. Cambra, M.J. Chomon, A. Torres, M.F. Laresgoiti, K. Gondra, Pyrolysis as a means of recycling polymeric composites, in: Euromat Conference Proceedings, Venice (Italy), 1995, pp. 503-506.
- [33] J. Aguado, D.P. Serrano, Feedstock Recycling of Plastic Wastes, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), 1999.
- [34] M.R. Hernandez, A. Gomez, A.N. Garcia, J. Agullo, A. Marcilla, 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, Appl. Catal. A 317 (2007) 183-194.