

Valencia,  
noviembre  
2020



# ESTUDIO EXPERIMENTAL A ESCALA DE PLANTA PILOTO DEL PROCESO DE VALORIZACIÓN TERMOQUÍMICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS

**TESIS DOCTORAL**

REALIZADA POR:

**ALBERTO JESÚS GALA BURÓ**

DIRIGIDA POR:

**MARTA GUERRERO ÁLVAREZ**

**JOSÉ MANUEL SERRA ALFARO**



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (CSIC – UPV)**



**INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA**



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL A ESCALA DE PLANTA  
PILOTO DEL PROCESO DE VALORIZACIÓN  
TERMOQUÍMICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS**

**TESIS DOCTORAL**

REALIZADA POR:

**ALBERTO JESÚS GALA BURÓ**

DIRIGIDA POR:

**MARTA GUERRERO ÁLVAREZ**

**JOSÉ MANUEL SERRA ALFARO**

VALENCIA, NOVIEMBRE 2020



*“Ni el más sabio conoce el fin de todos los caminos”*

*J. R. R. Tolkien*

*A Cristina  
A Rodrigo y a Vega  
A mis padres y hermana*



## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha realizado de manera conjunta en URBASER, S. A. y en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) – Universidad Politécnica de Valencia, bajo la dirección de la Doctora Marta Guerrero Álvarez, por parte de URBASER, S. A. y del Doctor José Manuel Serra Alfaro, por parte del ITQ. A ellos me gustaría trasladarles mi más sincero agradecimiento. A Marta, por su dedicación, apoyo y consejos así como por la confianza que depositó en mí en su momento y que se materializó en la idea y el proyecto que dio lugar a la Tesis. De esa confianza y empeño surgió la posibilidad de realizar este Doctorado Industrial, que de otro modo no hubiera sido posible. A Jose, por su confianza y soporte desde el ITQ en Valencia. Aunque físicamente la Tesis se ha desarrollado en Zaragoza, sus valoraciones y su disposición me han hecho sentir que no estaba muy lejos.

También quiero dar las gracias a URBASER, S. A. por la apuesta que realizaron con mi contratación y por su apuesta por la investigación y la innovación, en estos tiempos en los que la iniciativa privada en el ámbito de la I+D+i es tan necesaria. Este agradecimiento se concreta en la persona de Eduardo Fernández, Director de Innovación de URBASER, S. A., por su confianza y apoyo.

Hay que reseñar que los trabajos realizados durante la realización de esta Tesis Doctoral han sido financiados en parte por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del programa “Ayudas para la formación de doctores en empresas – Doctorados Industriales” (número de expediente DI – 16 – 08700) y por el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial a través de los proyectos “Del residuo al recurso mediante el reciclaje” 3R2020+ (número de expediente IDI – 20150730) y “Economía circular para la valorización de los residuos plásticos urbanos” CEUS (número de expediente IDI – 20181081) dentro del programa estratégico de Consorcios de Investigación Empresarial Nacional (CIEN).

La mayor parte de este trabajo se ha desarrollado en el Centro de Innovación Alfonso Maíllo (CIAM), por lo que también me gustaría extender los agradecimientos a los compañeros del centro, ya que en mayor o menor medida todos han puesto algún granito de arena. Sin olvidarme tampoco del resto de los compañeros del Departamento de Innovación que desde la distancia (Madrid) me han mostrado su interés.

Por supuesto, me gustaría dar las gracias a mi familia (incluidos mis suegros, cuñados y sobrinos), por su interés y afecto, y especialmente a mis padres Herminia y Félix, cuyo sacrificio y esfuerzo para darme una formación tanto profesional como personal, valoro más de lo que se puedan imaginar y sin los cuales jamás me habría convertido en la persona que soy, y a mi hermana Estefanía, con la que compartí la mayor parte de mi niñez, adolescencia y madurez pasando muy buenos momentos y también aprendiendo juntos. GRACIAS

Me gustaría utilizar este párrafo más que para un agradecimiento, para una dedicatoria a mis hijos Rodrigo y Vega. En los momentos en que escribo estas líneas son muy pequeñitos porque únicamente tienen 4 y 2 años y no entienden nada de esto. Pero si este trabajo además de su propio valor científico y tecnológico sirviese más tarde o más

temprano para motivarles o inspirarles de algún modo, únicamente por eso, habría merecido la pena.

Por último, todas las personas necesitamos un faro, una luz que nos sirva como guía y que nos permita seguir el rumbo correcto cuando nos desviamos o que sea el asidero al que agarrarnos cuando nos caemos. Yo tengo el mejor faro que podría existir, la persona más importante de mi vida, Cristina. Gracias por estar siempre a mi lado y no alejarte nunca. Gracias por animarme y quererme y apoyarme en todo momento. Gracias por ser mi *luz de Eärendil*, que no se apaga ni en los momentos más oscuros. Gracias por ser así.



## RESUMEN

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en la demostración de la viabilidad técnica de un proceso de valorización de residuos plásticos de tipo poliolefínico a una escala de planta piloto y en un entorno industrial (TRL 7). Los residuos plásticos objeto del estudio han sido plásticos post-consumo de tipo film segregados de la corriente mezclada de residuos sólidos urbanos (RSU), también usualmente denominada fracción resto o fracción “todo uno”.

La realización de la presente Tesis Doctoral se enmarca dentro del programa “Ayudas para la formación de doctores en empresas – Doctorados Industriales” del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad y está integrada en el marco de una línea de investigación estratégica para la empresa URBASER S.A (empresa líder en gestión de residuos sólidos urbanos en España y con presencia en más de 20 países). Dicha línea estratégica comprende el paso del residuo al recurso bajo el concepto de economía circular. En este contexto, la Tesis Doctoral se centra en el estudio experimental del proceso de pirólisis prestando especial atención a la puesta en marcha y operación de la instalación experimental y a la caracterización de los materiales de partida y de los productos obtenidos. Las principales tareas desarrolladas y resultados obtenidos en esta investigación se han plasmado en una serie de publicaciones científicas que han permitido presentar la Tesis Doctoral en el formato de “Compendio de artículos”.

En el primer capítulo se aborda la problemática actual de la generación de residuos plásticos urbanos, en particular del plástico tipo film, y se evalúan las diferentes alternativas existentes para su gestión sostenible, estableciendo el interés del estudio realizado y los objetivos perseguidos.

El segundo capítulo corresponde a la publicación “*Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the implementation of circular economy strategies*”, en la que se caracterizan las materias primas de interés para el proceso y las que se han utilizado como alimentación en las diferentes pruebas realizadas en la planta piloto.

En el tercer capítulo, buscando ofrecer una visión completa de la investigación, se ha prescindido del formato artículo y se ha incluido una breve descripción del sistema experimental y un resumen del proceso que se ha seguido para llevar a cabo la puesta en marcha y operación de la instalación, junto con la metodología experimental empleada y los principales resultados obtenidos.

El cuarto capítulo lo integra la publicación “*Characterization and distillation of pyrolysis liquids coming from polyolefins segregated of MSW: Using as automotive diesel fuel*”, en la que se realiza una caracterización de los líquidos de pirólisis obtenidos en la planta piloto a partir de diferentes alimentaciones de plástico (principalmente polietileno de baja densidad) y sus fracciones destiladas, analizando las diferentes opciones para utilizarlos tanto como materia prima para la industria petroquímica como para su empleo como combustible de automoción.

En el quinto capítulo se ha recogido la publicación “*Simulation-assisted design of a catalytic hydrogenation reactor for plastic pyrolysis fuels*”, en la que se realiza un análisis de una de las posibilidades de *upgrading* de los líquidos de pirólisis bajo la perspectiva de la fluidodinámica computacional, estudiando el proceso catalítico de hidrogenación de olefinas mediante un modelo avanzado de un reactor multi-tubular.

## ABSTRACT

This PhD thesis aims to the development of a polyolefinic plastic valorization process. The technical viability of the process at pilot scale and in an industrial-relevant environment (TRL 7) has been shown. The focus of this work is on post-consumer plastic film originating from household waste and collected as part of mixed municipal solid waste (MSW).

The works conducted during the PhD thesis are under the state programme “Ayudas para la formación de doctores en empresas – Doctorados Industriales” funded by the Ministerio de Economía, Industria y Competitividad. These works support the URBASER’s strategy (*Circular economy: from waste to resource*) and are focused on the pilot plant commissioning, start-up and operation, as well as the characterization of feedstocks and products. The main tasks and results have been gathered in a number of papers, which allows this PhD thesis to be submitted in a “papers compendium” format.

Chapter 1 deals with the current concerns about the generation of municipal plastic waste. In particular, it looks at the plastic film to evaluate the main available alternatives for sustainable management. This is in order to establish the interest of the study conducted and the objectives pursued.

Chapter 2 includes the paper “Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the implementation of circular economy strategies”, which comprises some characterizations of the targeted raw materials for the pyrolysis process and of the feedstocks used at pilot plant.

Chapter 3, which is not in paper format, completes the previous chapter in order to give oversight of the investigation. It includes a description of the experimental facility, the steps taken to carry out the start-up and operation of the pilot plant, the experimental methodology, and the main experimental results. In this chapter, a developed patent from the pyrolysis process has also been included.

In Chapter 4, the product characterization is shown in the paper “Characterization and distillation of pyrolysis liquids coming from polyolefins segregated of MSW: Using as automotive diesel fuel”. These characterizations cover the pyrolysis liquids and their distilled fractions obtained from different feedstocks analyzed from two points of view according to the most feasible options: as raw material for the petrochemical industry and as diesel automotive fuel.

The paper “Simulation-assisted design of a catalytic hydrogenation reactor for plastic pyrolysis fuels” makes up Chapter 5. This paper explores one of several upgrade options for the pyrolysis liquids consisting of catalytic olefin hydrogenation under a fluid dynamic computational perspective by developing an advanced simulation model for a catalytic multi-tubular reactor.



## RESUM

La present Tesi Doctoral s'ha centrat en la demostració de la viabilitat tècnica d'un procés de valorització de residus plàstics de tipus poliolefínic a una escala de planta pilot i en un entorn industrial (TRL 7). Els residus plàstics objecte de l'estudi han sigut plàstics post-consum de tipus film segregats del corrent mesclat de residus sòlids urbans (RSU), també usualment denominada fracció reste o fracció “tot un”.

La realització de la present Tesi Doctoral s'emmarca dins del programa “Ayudas para la formación de doctores en empresas – Doctorados Industriales” del Ministeri d'Economia, Indústria i Competitivitat i està integrada en el marc d'una línia d'investigació estratègica per a l'empresa URBASER S.A (empresa líder en gestió de residus sòlids urbans a Espanya i amb presència en més de 20 països). Aquesta línia estratègica comprén el pas del residu al recurs sota el concepte d'economia circular. En aquest context, la Tesi Doctoral es centra en l'estudi experimental del procés de piròlisi prestant especial atenció a la posada en marxa i operació de la instal·lació experimental i a la caracterització dels materials de partida i dels productes obtinguts. Les principals tasques desenvolupades i resultats obtinguts en aquesta investigació s'han plasmat en una sèrie de publicacions científiques que han permés presentar la Tesi Doctoral en el format de “Compendi d'articles”.

En el primer capítol s'aborda la problemàtica actual de la generació de residus plàstics urbans, en particular del plàstic tipus film, i s'avaluen les diferents alternatives existents per a la seua gestió sostenible, establint l'interés de l'estudi realitzat i els objectius perseguits.

El segon capítol correspon a la publicació *“Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the implementation of circular economy strategies”*, en la qual es caracteritzen les matèries primeres d'interés per al procés i les que s'han utilitzat com a alimentació en les diferents proves realitzades en la planta pilot.

En el tercer capítol, buscant oferir una visió completa de la investigació, s'ha prescindit del format article i s'ha inclòs una breu descripció del sistema experimental i un resum del procés que s'ha seguit per a dur a terme la posada en marxa i operació de la instal·lació, juntament amb la metodologia experimental empleada i els principals resultats obtinguts.

El quart capítol integra la publicació *“Characterization and distillation of pyrolysis liquids coming from polyolefins segregated of MSW: Using as automotive dièsel fuel”*, en la qual es realitza una caracterització dels líquids de piròlisis obtinguts en la planta pilot a partir de diferents alimentacions de plàstic (principalment polietilè de baixa densitat) i les seues fraccions destil·lades, analitzant les diferents opcions per a utilitzar-los tant com matèria primera per a la indústria petroquímica com per al seu ús com a combustible d'automoció.

En el cinqué capítol s'ha recollit la publicació *“Simulation-assisted design of a catalytic hydrogenation reactor for plastic pyrolysis fuels”*, en la qual es realitza una anàlisi d'una de les possibilitats de millora de la qualitat dels líquids de piròlisis sota la perspectiva de

la fluidodinámica computacional, estudiant el procés catalític d'hidrogenació d'olefines mitjançant un model avançat d'un reactor multi-tubular.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1.

<b>Introducción y objetivos</b> .....	1
<b>1.1. Introducción</b> .....	3
<b>1.2. Objetivos</b> .....	6
<b>1.3. Referencias</b> .....	8

## CAPÍTULO 2.

<b>Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the implementation of circular economy strategies</b> .....	13
<b>2.1. Sinópsis</b> .....	15
<b>2.2. Referencia completa</b> .....	17
<b>2.3. Versión de autor post-print</b> .....	18

## CAPÍTULO 3.

<b>Instalación experimental: Puesta en marcha y operación</b> .....	75
<b>3.1. Descripción del sistema experimental</b> .....	77
<b>3.2. Diseño del plan de pruebas y puesta en marcha de la instalación</b> .....	84
<b>3.2.1. Diseño del plan de pruebas</b> .....	84
<b>3.2.2. Puesta en marcha de la planta piloto</b> .....	86
<b>3.3. Operación de la instalación</b> .....	89
<b>3.3.1. Control de las especificaciones del material de entrada</b> .....	89
<b>3.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales</b> .....	91
<b>3.3.3. Principales resultados</b> .....	93
<b>3.4. Referencias</b> .....	97

## CAPÍTULO 4.

<b>Characterization and distillation of pyrolysis liquids coming from polyolefins segregated of MSW: Using as automotive diesel fuel</b> .....	99
<b>4.1. Sinópsis</b> .....	101
<b>4.2. Referencia completa</b> .....	103
<b>4.3. Versión de autor post-print</b> .....	104

## **CAPÍTULO 5.**

<b>Simulation-assisted design of a catalytic hydrogenation reactor for plastic pyrolysis fuels</b> .....	165
<b>5.1. Sinópsis</b> .....	167
<b>5.2. Referencia completa</b> .....	168
<b>5.3. Versión de autor post-print</b> .....	169

## **CAPÍTULO 6.**

<b>Discusión general de los resultados</b> .....	197
<b>6.1. Caracterización de la materia prima</b> .....	199
<b>6.2. Puesta en marcha y operación de la instalación</b> .....	202
<b>6.3. Caracterización de los productos obtenidos</b> .....	204
<b>6.3.1. Caracterización como materia prima</b> .....	204
<b>6.3.2. Caracterización como combustible</b> .....	205
<b>6.4. Diseño asistido por simulación avanzada de un reactor catalítico de hidrogenación</b> .....	207
<b>6.4.1. Resultados del modelo CFD</b> .....	208
<b>6.4.2. Evaluación termodinámica de la condensación</b> .....	208
<b>6.5. Referencias</b> .....	209

## **CAPÍTULO 7.**

<b>Conclusiones</b> .....	211
<b>7.1. Conclusiones</b> .....	213



# **Capítulo 1**

## **Introducción y objetivos**



## 1.1. INTRODUCCIÓN

Los materiales denominados plásticos se pueden considerar sustancias relativamente nuevas ya que no se empezaron a fabricar industrialmente hasta la década de 1940 [1]. Pese a su relativa novedad, actualmente los plásticos se han convertido en una parte esencial de nuestras vidas ya que se encuentran presentes en una inmensa cantidad de productos y se utilizan para multitud de aplicaciones y en los sectores más diversos [2 – 5]. Sin embargo, las características que hacen a los plásticos materiales tan útiles, como su durabilidad, ligereza, estabilidad, etc., también provocan que su gestión como residuos de una forma sostenible sea más compleja [6] hasta tal punto que se ha convertido en un problema a nivel mundial. Su magnitud puede visualizarse si se tiene en cuenta que la cantidad total de plásticos producida en todo el mundo se incrementó desde 1.5 millones de toneladas en 1950 hasta 348 millones en 2017 y esta cifra se podría triplicar en 2050 [7] si continúan las tendencias actuales.

Durante 2016 se gestionaron unas 27.1 millones de toneladas de residuos plásticos en Europa (EU 28 + 2), de las cuales el 27.3 % (7.4 millones de toneladas) se depositó en vertedero, el 41.6 % (11.3 millones de toneladas) se valorizó energéticamente y el 31.1 % (8.4 millones de toneladas) se recicló (principalmente por vía mecánica) [7]. Esto significa que el 70 % de los residuos plásticos generados en Europa no se reciclan, afectando negativamente al medio ambiente en términos de contaminación y emisión de gases de efecto invernadero y causando una percepción social negativa con respecto a la gestión de los residuos plásticos [8, 9]. Estas bajas tasas de reciclaje chocan con las políticas que marca la Unión Europea que buscan una transformación hacia una economía más circular y eficiente. Para ello, se han adoptado nuevas medidas y directivas entre las cuales destaca la obligación de reducir las tasas de depósito en vertedero de los residuos sólidos urbanos por debajo del 10 % antes de 2035 y eliminar totalmente el depósito en vertedero de los residuos recogidos selectivamente en esa misma fecha [10].

Actualmente, el método más utilizado para llevar a cabo el reciclaje de residuos plásticos es el reciclado mecánico [11, 12], que utiliza medios físicos para procesar los residuos plásticos y devolverlos como materia prima para la producción de nuevos plásticos. Sin embargo, existen todavía importantes barreras tanto económicas como técnicas a este modo de reciclado [13]. Desde un punto de vista técnico, los procesos de reciclado mecánico requieren corrientes de materiales limpios formados por un único material plástico. Esto requiere la separación en origen (bien sea por la industria o por el ciudadano) o la separación en los centros de tratamiento de los residuos urbanos. En la mayoría de los casos el grado de separación y pureza que requieren los procesos de reciclado mecánico no son posibles debido a diversos factores como la composición, los diferentes colores o la presencia de contaminantes. En términos económicos el reciclado mecánico no siempre es un proceso rentable, ya que el precio de venta de los plásticos reciclados no siempre cubre los costes de las operaciones. La media de costes de las operaciones de reciclado mecánico se sitúa en torno a 450 – 800 € por tonelada de plástico procesado. Durante las operaciones de separación y pretratamiento se deshecha el 35 % del material y en las posteriores operaciones de reciclado de la parte restante se obtiene un rendimiento del 75 %. Esto implica que de cada tonelada de plástico tratado se obtienen unos 500 kg de plástico reciclado. El precio en el mercado del plástico reciclado

oscila entre 650 y 1000 € por tonelada, lo que teniendo en cuenta los rendimientos comentados anteriormente, se traduce en un beneficio de unos 350 – 500 € por tonelada de plástico procesado [2], cifra por debajo del coste de tratamiento en algunos casos. Además, la falta de un marco legal claro para la condición de “fin de residuo” no favorece la utilización de plásticos reciclados como materia prima. Todos estos factores implican la necesidad de combinar los métodos de reciclado mecánico con otras opciones de valorización si se quiere abordar de manera efectiva la gran cantidad de residuos plásticos generados [8, 9, 14]. Esta combinación de tecnologías se presenta como la única solución para poder alcanzar los objetivos de la Unión Europea sobre el depósito de residuos en vertedero, reduciendo la cantidad de residuos plásticos no reciclados y desarrollando una estrategia de economía circular.

Según datos internos de URBASER, S.A., las poliolefinas son los polímeros más comunes dentro de los residuos plásticos urbanos: el polietileno de baja densidad (PEBD), el polietileno de alta densidad (PEAD), el polipropileno (PP) y el polietileno de baja densidad lineal (PEBDL). De todos ellos, el PEBD es el segundo plástico más demandado en la Unión Europea con casi 9 millones de toneladas en 2017 [7]. Por lo tanto, es evidente el gran interés en desarrollar procesos orientados a la conversión de PEBD en particular y de poliolefinas en general en otros productos de valor. Los procesos más investigados para lograr este objetivo son los que siguen una ruta termoquímica y dentro de estos últimos la pirólisis parece ser el método más prometedor [15]. El proceso de pirólisis consiste en la descomposición térmica de los plásticos a temperaturas relativamente elevadas (400 – 800 °C) y en ausencia de oxígeno de modo que las cadenas largas de hidrocarburos que componen los polímeros se transforman en cadenas más pequeñas [12, 15, 16], obteniendo productos cuya fracción líquida tiene un gran potencial para su utilización como combustible o como materia prima para la industria petroquímica [17 – 20].

Los productos del proceso de pirólisis se pueden desglosar en tres fracciones: residuo sólido carbonoso o char, fracción líquida denominada líquidos de pirólisis y gases combustibles [21 – 23]. Aunque la distribución en cantidad y calidad de estas tres fracciones depende fundamentalmente de la composición de los residuos plásticos y de las condiciones del proceso [3, 24], la pirólisis es la tecnología más adecuada si lo que se pretende es maximizar el rendimiento a líquido, ya que numerosos estudios han demostrado que los rendimientos a líquidos de distintos procesos de pirólisis de poliolefinas, tanto catalíticos como no catalíticos, están por encima del 75 % [25 – 33].

Los líquidos de pirólisis procedentes de poliolefinas tienen una composición similar al combustible diésel obtenido en las refinerías a partir de crudo de petróleo [34], aunque algunas de sus propiedades dificultan su uso directo como combustible de automoción. Por ejemplo, es necesaria una etapa de destilación [35, 36] para alcanzar una densidad y un punto de inflamación que cumplan con las exigencias de la norma EN 590:2014 + A1:2017 [37]. Esta norma especifica los requisitos y los métodos de análisis para la comercialización y el transporte de combustible diésel de automoción que contenga hasta un 7 % de FAME (Fatty Acid Methyl Ester), comúnmente conocido como biodiésel. Otras propiedades también limitadas por la citada norma [37], como la estabilidad a la oxidación (debido al alto contenido en olefinas) o el contenido en azufre, no se pueden

mejorar con una etapa de destilación, pudiendo ser necesaria una etapa intermedia entre la etapa de pirólisis y la de destilación. Una de las principales opciones para mejorar estas dos propiedades es el hidrotratamiento de los productos en presencia de un catalizador bifuncional [38, 39] capaz de hidrogenar las olefinas, craquear ligeramente la mayoría de los hidrocarburos y eliminar el azufre [40].

Desde el punto de vista industrial, existe un gran interés en la pirólisis de plásticos desde el incremento masivo de la producción de este tipo de materiales. El primer impulso de las tecnologías de pirólisis de plásticos, como solución técnica al problema de generación de este tipo de residuos, se produjo en Japón, con importantes iniciativas durante los años 1980s y 1990s, impulsadas posteriormente por la entrada en vigor de una nueva Ley de Reciclaje de Plásticos en el año 2000, lo que dio lugar a la construcción de plantas comerciales, destacando las plantas de Niigata y Sapporo. Es importante destacar que estas plantas utilizaban un proceso de pirólisis catalítica que, si bien presenta algunas ventajas como la de reducir la temperatura de trabajo o la de obtener una distribución de productos más estrecha que la obtenida en un craqueo térmico simple, también presenta importantes inconvenientes, tales como el elevado contenido en olefinas de los productos obtenidos (> 20 %) y la desactivación del catalizador por las impurezas y venenos presentes en la corriente de plástico residual que está en contacto directo con el catalizador. La planta de Niigata cerró en 2006 debido a conflictos con la legislación sobre envases [41] y la de Sapporo funcionó hasta 2010, momento en el que se declararon problemas económicos [42]. En Europa, BASF y Veba Oil fueron pioneras en el desarrollo de estas tecnologías. Sin embargo, sus plantas comerciales cerraron también por problemas económicos en los años 1996 y 1999, respectivamente. La principal causa de este escenario desfavorable se debe a la necesidad de un mayor desarrollo tecnológico, a los altos costes de inversión y la volatilidad de los precios de los combustibles y materias primas derivadas del petróleo que sirven como referencia. Aunque la comercialización de procesos de pirólisis para el tratamiento de residuos plásticos ha sido bastante estudiada desde entonces, su aplicación generalizada no ha tenido mucho éxito. Problemas como la calidad de la materia prima, los costes del pretratamiento y la baja rentabilidad del proceso no se han resuelto de manera completa y requieren mejores desarrollos que afiancen la aplicación de la tecnología y el diseño del sistema [4].

En este contexto surge el interés de la empresa URBASER, S.A. (empresa líder en gestión de residuos sólidos urbanos en España y con presencia en más de 20 países) en el desarrollo de un proyecto de investigación encaminado a demostrar la viabilidad técnica, económica y medioambiental de un proceso termoquímico de obtención de líquidos de pirólisis de calidad para su utilización en el sector de la automoción o como materia prima en la industria petroquímica, producidos a partir de la valorización termoquímica de residuos plásticos de naturaleza poliolefínica (principalmente PEBD), segregados de los residuos sólidos urbanos, y que actualmente tienen como destino final el vertedero.

En el caso de obtener un proceso eficiente y viable industrialmente, URBASER, S.A. podría dotarse de un proceso termoquímico capaz de transformar plásticos post-consumo en combustibles de automoción, desarrollando una tecnología propia aplicada a los residuos plásticos que permitiría ofrecer un servicio mejorado de gestión de residuos, una menor dependencia de terceros y una mayor competitividad. El exitoso desarrollo de la

tecnología permitiría a URBASER, S.A. maximizar el aprovechamiento integral de los residuos y lograr cierta autosuficiencia energética, explotando un tipo de proceso que aún tiene poca presencia en la industria. De este modo, podría ofrecer un servicio mejorado de gestión de residuos y suministrar combustibles líquidos y otros productos químicos.

La implantación del proceso propuesto a escala industrial posibilitaría el aprovechamiento de los residuos plásticos contenidos en los residuos domésticos, dando respuesta a la necesidad actual de evolucionar hacia una sociedad mucho más eficiente en el uso de los recursos, fomentando acciones de prevención, reciclado y valorización que permitirían la reducción del impacto ambiental. Es importante destacar que la Unión Europea ha incluido “Una Europa Eficiente en el Uso de los Recursos” entre las siete iniciativas de su Estrategia Europa 2020 para el crecimiento inteligente, sostenible e integrador, ya que existe una fuerte motivación económica y empresarial a favor de la economía circular y la eficiencia de los recursos. En este contexto, la tecnología que se pretende desarrollar está totalmente alineada con estos objetivos, ya que permite operar dentro del marco de la economía circular al poder utilizar el combustible producido en la propia flota, aumentando a su vez la eficiencia energética.

Para el estudio de este proceso de valorización de los residuos plásticos, URBASER, S.A. ha construido una planta piloto con una capacidad de tratamiento de 80 kg/h. Dicho proceso consiste en la combinación de una primera etapa de pretratamiento de los residuos plásticos y una segunda etapa de craqueo térmico en un reactor de tanque agitado. La instalación también dispone de un sistema de alimentación de residuos plásticos (fusor) y de una columna de rectificación para la separación de los productos obtenidos.

La realización de la presente Tesis Doctoral se enmarca dentro del programa “Ayudas para la formación de doctores en empresas – Doctorados Industriales” del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad y está integrada en el marco de una línea de investigación estratégica para la empresa. Dicha línea de investigación persigue el paso del residuo al recurso bajo el concepto de economía circular. En este contexto, la Tesis Doctoral se centra en el estudio experimental del proceso de valorización de residuos plásticos de tipo poliolefínico, prestando especial atención a la puesta en marcha y operación de la instalación experimental y a la caracterización de los materiales de partida y de los productos obtenidos.

Los principales resultados de esta investigación se han plasmado en una serie de publicaciones que han permitido presentar la Tesis Doctoral en el formato de “Compendio de artículos”. De este modo, tal y como exigen los requisitos relacionados con la propiedad intelectual de las publicaciones y la reglamentación de la UPV, los artículos en su versión de autor “post-print” se han incluido en la memoria como capítulos.

## **1.2. OBJETIVOS**

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es demostrar la viabilidad técnica del proceso de obtención de líquidos de pirólisis de calidad para su utilización en el sector de la automoción o como materia prima de la industria petroquímica, producidos a partir de la valorización termoquímica de residuos plásticos de naturaleza poliolefínica,

segregados de los residuos sólidos urbanos, y que actualmente tienen como destino final el vertedero. Es importante destacar que la validación de la tecnología de transformación termoquímica de dichos residuos plásticos se ha llevado a cabo en un entorno industrial relevante (TRL 7).

El hecho de desarrollarse dentro del programa de Doctorados Industriales motiva que las actividades desarrolladas durante la Tesis tengan un carácter claramente industrial, ya que se han llevado a cabo en un entorno empresarial real. La importancia de los objetivos de esta Tesis Doctoral está en consonancia y sintonía con los objetivos de la empresa, aunque en un caso se trate de objetivos de índole más académica y, en otro caso, de objetivos de carácter más empresarial.

Para alcanzar el objetivo global descrito anteriormente, la Tesis Doctoral consta de una importante parte experimental cuyo desarrollo se ha realizado en una planta piloto con una capacidad de procesamiento de 80 kg/h, que se ha construido en el Centro de Innovación Tecnológica “Alfonso Maíllo” (CIAM), ubicado en el Complejo de Tratamiento de Residuos Urbanos de Zaragoza (CTRUZ). La descripción de esta instalación se recoge en el Capítulo 3. Las actividades desarrolladas en torno a la instalación experimental han permitido alcanzar el objetivo global de la Tesis Doctoral a través del cumplimiento de los siguientes objetivos parciales:

- **Caracterización de los materiales de partida** incluyendo todas las técnicas necesarias para determinar la idoneidad de los mismos y para predecir sus posibles comportamientos en los puntos más importantes del proceso: Fusión, trasvase y craqueo térmico.
- Diseño del plan de pruebas de **puesta en marcha y operación** de la planta incluyendo: Definición de protocolos de arranque y parada, realización de la puesta en marcha en vacío y en carga de la instalación y operación de la instalación.
- **Caracterización de los productos obtenidos** evaluando tanto rendimientos como distribución de los mismos para valorar tanto la viabilidad técnica del proceso como la utilización potencial de los productos que se obtienen con la tecnología.
- Evaluación de las distintas **opciones de mejora** de los productos obtenidos incluyendo la **destilación de los líquidos de pirólisis** y la caracterización de los productos obtenidos, así como el modelado de una hipotética etapa de **hidrogenación de la fracción de olefinas** del líquido.

Como se ha comentado anteriormente, la Tesis Doctoral se desarrolla en el seno de la empresa URBASER S.A., por lo que es importante destacar también en este apartado los objetivos de la propia empresa que, aunque no coincidan con los de la Tesis, están en sintonía con ellos y suponen también una referencia a la hora de orientar y decidir los aspectos fundamentales del estudio. Estos objetivos incluyen:

- Desarrollar una tecnología propia que permita ofrecer un sistema mejorado de gestión de residuos plásticos, cerrando el ciclo dentro de los servicios ofrecidos por URBASER, S.A. al poder utilizar el combustible producido en la propia flota, con la consiguiente menor dependencia de terceros y mayor competitividad.
- Maximizar el aprovechamiento integral de los residuos explotando un tipo de proceso que aún tiene poca presencia en la industria, con el objetivo de licenciar plantas para el tratamiento termoquímico de residuos plásticos que suministren combustibles líquidos u otros productos químicos de interés para la industria petroquímica.
- Alinearse con los objetivos de la Unión Europea en materia de reciclaje de residuos urbanos para el año 2025, 2030 y 2035, y subir un peldaño en la jerarquía de los residuos, valorizando los residuos plásticos que actualmente son eliminados en vertedero (gestión sostenible de residuos), con el consiguiente ahorro económico y de saturación del propio vertedero, y minimizando de esta forma el impacto ambiental.
- Disponer de una instalación experimental optimizada para efectuar ensayos y pruebas con los productos a tratar de cara a su comercialización como un servicio integrado de tratamiento de los residuos plásticos tipo poliolefinas.

### 1.3. REFERENCIAS

- [1] **Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2009.** Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*. 29 (10), 2625 – 2643.
- [2] **Hestin, M., Faninger, T., Milios, L., 2015.** Increased EU plastics recycling targets: Environmental, economic and social impact Assessment. <https://743c8380-22c6-4457-9895-11872f2a708a.filesusr.com/ugd/0af79cd3c616e926e24896a8b82b833332242e.pdf> (Acceso 09.06.2020).
- [3] **Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2017.** Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 73, 346 – 368.
- [4] **Park, K.B., Jeong, Y.S., Guzelciftci, B., Kim, J.S., 2019.** Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene. *Energy*. 166, 343 – 351.
- [5] **Wang, C.Q., Wang, H., Fu, J.G., Liu, Y. N., 2015.** Flotation separation of waste plastics for recycling – A review. *Waste Management*. 41, 28 – 38.
- [6] **Wong, S.L., Ngadi, N., Abdullah, T.A.T., Inuwa, I. M., 2015.** Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 50, 1167 – 1180.



- [7] **Plastics Europe, 2018.** Plastics – the Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data.  
[https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics\\_the\\_facts\\_2018\\_AF\\_web.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf) (Acceso 29.06.2020).
- [8] **Brems, A., Baeyens, J., Dewil, R., 2012.** Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context. *Thermal Science*. 16 (3), 669 – 685.
- [9] **Heydariaraghi, M., Ghorbanian, S., Hallajisani, A., Salehpour, A., 2016.** Fuel properties of the oils produced from the pyrolysis of commonly – used polymers: Effect of fractionating column. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 121, 307 – 317.
- [10] **EU, 2018.** Directive (EU) 2018/850 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 1999/31/EC on the landfill of waste (Text with EEA relevance).  
<https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32018L0850> (Acceso 27.06.2020).
- [11] **Ellen MacArthur Foundation, 2016.** The new plastics economy: Rethinking the future of plastics. (Acceso 19.06.2020).
- [12] **Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K., 2017.** Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 69, 24 – 58.
- [13] **Dahlbo, H., Poliakova, V., Mylläri, V., Sahimaa, O., Anderson, R., 2018.** Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland. *Waste Management*. 71, 52 – 61.
- [14] **Lazarevic, D., Aoustin, E., Buclet, N., Brandt, N., 2010.** Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. *Resources, Conservation and Recycling*. 55 (2), 246 – 259.
- [15] **Kunwar, B., Cheng, H.N., Chandrashekar, R. S., Sharma, B.K., 2016.** Plastics to fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 54, 421 – 428.
- [16] **Angyal, A., Miskolczi, N., Bartha, L., 2007.** Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 79 (1 – 2), 409 – 414.
- [17] **Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A.J., Spencer, N., Jouhara, H., 2017.** Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*. 3, 171 – 197.
- [18] **Diaz-Silvarrey, L.S. Phan, A.N., 2016.** Kinetic study of municipal plastic waste. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (37), 16352 – 16364.

- [19] **Singh, R.K., Ruj, B., Sadhukhan, A.K., Gupta, P., 2019.** Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1. Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism. *Journal of Environmental Management*. 239, 395 – 406.
- [20] **Khoo, H.H., 2019.** LCA of plastic waste recovery into recycled materials, energy and fuels in Singapore. *Resources Conservation and Recycling*. 145, 67 – 77.
- [21] **Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2010.** The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*. 36 (1), 103 – 129.
- [22] **Chen, D., Yin, L., Wang, H., He, P., 2015.** Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*. 37, 116 – 136.
- [23] **Sharma, B.K., Moser, B.R., Vermillion, K.E., Doll, K.M., Rajagopalan, N., 2014.** Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology*. 122, 79 – 90.
- [24] **Kalargaris, I., Tian, G., Gu, S., 2017.** The utilisation of oils produced from plastic waste at different pyrolysis temperatures in a DI diesel engine. *Energy*. 131, 179 – 185.
- [25] **Bagri, R., Williams, P.T., 2002.** Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 63 (1), 29 – 41.
- [26] **Marcilla, A., Beltrán, M.I., Navarro, R., 2009.** Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 86 (1 – 2), 78 – 86.
- [27] **Uddin, M.A., Koizumi, K., Murata, K., Sakata, Y., 1997.** Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polymer Degradation and Stability*. 56 (1), 37 – 44.
- [28] **Onwudili, J.A., Insura, N., Williams, P.T., 2009.** Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86 (2), 293 – 303.
- [29] **Sakata, Y., Uddin, 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 (1 – 2), 135 – 155.
- [30] **Su, J., Fang, C., Yang, M., You, C., Lin, Q., Zhou, X., Li, H., 2019.** Catalytic pyrolysis of waste packaging polyethylene using AlCl<sub>3</sub>-NaCl eutectic salt as catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 139, 274 – 281.
- [31] **Williams, E.A., Williams, P.T., 1997.** The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 70 (1), 9 – 20.

- [32] **Yan, G., Jing, X., Wen, H., Xiang, S., 2015.** Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semibatch reactor under atmospheric pressure. *Energy and Fuels*. 29 (4), 2289 – 2298.
- [33] **Zhou, Q., Zheng, L., Wang, Y.Z., Zao, G.M., Wang, B., 2004.** Catalytic degradation of low density polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites. *Polymer Degradation and Stability*. 84 (3), 493 – 497.
- [34] **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 (7 – 8), 1032 – 1040.
- [35] **Joo, H.S., Guin, J.A., 1998.** Continuous upgrading of a plastics pyrolysis liquid to an environmentally favorable gasoline range product. *Fuel Processing Technology*. 57 (1), 25 – 40.
- [36] **Das, P., Tiwari, P., 2018.** The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel. *Waste Management*. 79, 615 – 624.
- [37] **European Committee for Standardization (CEN), 2017.** EN 590:2014 + A1:2017 – Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods. Work Item Number: 00019524.
- [38] **Serrano, D.P., Escola, J.M., Briones, L., Arroyo, M., 2017.** Hydroprocessing of the LDPE thermal cracking oil into transportation fuels over Pd supported on hierarchical ZSM-5 catalyst. *Fuel*. 206, 190 – 198.
- [39] **Walendziewski, J., 2002.** Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment. *Fuel*. 81, 473 – 481.
- [40] **Ding, W., Liang, J., Anderson, L.L., 1997.** Hydrocracking and hydroisomerization of high-density polyethylene and waste plastic over zeolite and silica-alumina supported Ni and Ni-Mo sulfides. *Energy and Fuels*. 11 (6), 1219 – 1224.
- [41] **Mahajan, R., Quazi, T.Z., 2017.** Review paper on plastic waste management for Smart city. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 8 (3), 194 – 198.
- [42] **Solis, M., Silveira, S., 2020.** Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. *Waste Management*. 105, 128 – 138.



## **Capítulo 2**

# **Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the implementation of circular economy strategies**



## **2.1. SINÓPSIS**

Los materiales más adecuados para utilizar como materia prima en el proceso de transformación de residuos plásticos en líquidos son las poliolefinas (PEBD, PEBDL, PEAD y PP), polímeros termoplásticos lineales compuestos exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno. Por otro lado, esta materia prima tiene su origen en plásticos post-consumo que se recuperan en plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos. En este contexto, el artículo titulado “*Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the implementation of circular economy strategies*” tiene varios objetivos. En primer lugar, hay que tener en cuenta que la caracterización de los materiales de entrada en este tipo de procesos es muy importante para asegurar tanto la estabilidad operacional como la calidad de los productos obtenidos. De este modo, la determinación de la composición de las corrientes con las que se pretendía trabajar en la planta piloto fue necesaria como paso previo a las posteriores pruebas experimentales. Por otro lado, en este tipo de procesos es muy frecuente la necesidad de un pretratamiento, ya que el grado de separación que se produce en las plantas convencionales de tratamiento de residuos sólidos urbanos podría no ser lo suficientemente eficiente como para que el material de salida resulte adecuado para su alimentación directa en procesos termoquímicos. De este modo, los residuos plásticos suelen presentar contaminación por una serie de materiales indeseados como papel/cartón, materia orgánica, piedras, vidrios, metales, otros plásticos, etc. Esta contaminación afecta de manera muy negativa al proceso de pirólisis tanto desde un punto de vista operacional como de calidad y rendimiento de los productos finales. La presencia de esta contaminación, que se pretendía dilucidar, se ha visto confirmada por comparación de las características de la materia prima antes y después del pretratamiento. Por último, las caracterizaciones de plásticos procedentes de residuos son muy complejas y costosas y no se encuentran de manera frecuente en la literatura científica, de modo que parte de la novedad y de la aportación de este artículo reside en la propia naturaleza de sus datos, ya que aunque son de gran importancia para el diseño y el desarrollo de nuevos procesos de reciclado químico no se encuentran con facilidad.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, el artículo recoge el estudio de diferentes corrientes de plástico film cuyo objetivo fue identificar el material más adecuado para su utilización como materia prima en el proceso de pirólisis. Las actividades de muestreo se llevaron a cabo en el Complejo para el Tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos de Zaragoza (CTRUZ), de acuerdo a los métodos descritos en las normas UNE-CEN/TS 16010:2015 EX y UNE-CEN/TS 16010:2015 EX.

Dentro de las diferentes corrientes de residuos plásticos que existen en una planta de tratamiento convencional, se estudiaron dos tipos de materiales procedentes de triaje manual y recuperados en el CTRUZ, cuyas muestras se tomaron en diferentes estaciones del año:

- Plástico film color procedente de la fracción ligera de los separadores balísticos y separado manualmente en cabinas de triaje, obtenido en formato bala, en adelante plástico FC (film color).

- Plástico film blanco procedente del proceso de separación primaria del área de voluminosos, separado manualmente en cabinas de triaje, obtenido en formato bala, en adelante plástico FB (film blanco).

Para valorar la influencia del método de separación empleado (manual o automático) sobre la calidad del plástico film recuperado de los residuos se estudió también una corriente de plástico film post-consumo recuperada en el complejo de La Paloma (instalación de URBASER S. A. en Madrid) mediante un sistema automático de succión, obtenido en formato bala.

Como se ha comentado anteriormente, para llegar a cumplir las especificaciones de entrada que requiere el proceso de pirólisis es necesario realizar un pretratamiento de los residuos plásticos. Por lo tanto, las balas de plástico film color y film blanco fueron sometidas a un proceso convencional de pretratamiento (separación óptica de los plásticos no deseados como PVC o PET, trituración a un tamaño menor de 40 mm, limpieza con agua, secado, extrusión y producción de granza). Así, se obtuvo plástico film color en formato granza (GC) y plástico film blanco en formato granza (GB). Además, para poder valorar la calidad de las granzas obtenidas a partir de plásticos procedentes de residuos urbanos, también se caracterizó una granza comercial procedente de residuos plásticos industriales adquirida en formato granza (GI). El plástico procedente de residuos plásticos industriales utilizado en dichas caracterizaciones fue adquirido a Granzaplast S.A. y está compuesto fundamentalmente por PEBD y PEBDL.

Las muestras de plástico se caracterizaron mediante diferentes técnicas de análisis que incluyen:

- Análisis elemental y análisis inmediato para determinar la composición química.
- Determinación del poder calorífico superior e inferior para conocer el contenido energético.
- Contenido en metales.
- Análisis termogravimétrico (TGA, de sus siglas en inglés *Thermogravimetric Analysis*) y su curva derivada (DTG, de sus siglas en inglés *Derivative Thermogravimetry*) para determinar cómo cambia la masa del material con la temperatura y así conocer su estabilidad térmica.
- Espectroscopía FTIR (*Fourier Transform Infrared*) para identificar los grupos funcionales presentes en la muestra.
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC, de sus siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry*) para determinar la temperatura y la entalpía de fusión.
- Análisis reológico para obtener las curvas de viscosidad a alta temperatura.
- Determinación del diagrama PVT (presión – volumen – temperatura).
- Determinación del calor específico.
- Contenido en cloro y azufre.



Todos estos parámetros son muy importantes cuando se desarrollan, diseñan y operan sistemas de reciclado químico de residuos plásticos como es el caso de la pirólisis. La Tabla 2.1 resume las muestras de plástico estudiadas y las técnicas de caracterización utilizadas para cada muestra. La información de la Tabla 2.1 también está recogida en la información suplementaria publicada junto al artículo.

**Tabla 2.1.** Muestras de residuos plásticos y análisis realizados.

	Separación manual						Separación automática	Pretratamiento		Industrial
	Film color	Film color	Film color	Film color	Film Blanco	Film blanco	Film color	Film color	Film blanco	Film reciclado
Técnica	invierno	primavera	verano	otoño	invierno	verano	invierno	granza	granza	granza
	FC-I	FC-P	FC-V	FC-O	FB-I	FB-V	FCA-I	GC	GB	GI
Análisis elemental	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Análisis inmediato	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Poder calorífico	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Metales	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
TGA-DTG	√						√	√	√	√
FTIR	√						√	√	√	√
DSC	√						√	√	√	√
Viscosidad								√	√	
Diagrama PVT								√	√	
Capacidad calorífica								√	√	
Cloro								√	√	
Azufre								√	√	

## 2.2. REFERENCIA COMPLETA

### **Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the successful implementation of sustainable plastic waste management strategies**

Alberto Gala, Marta Guerrero, José M. Serra

Waste Management, Volume 111, Pages 22 – 33

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.019>

Publication Date: June 15, 2020

Copyright © <2020>. This manuscript version is made available under the CC-BY-NC-ND 4.0 license. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

### **2.3. VERSIÓN DE AUTOR POST-PRINT**

# **Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the successful implementation of sustainable plastic waste management strategies**

Alberto Gala<sup>a,\*</sup>, Marta Guerrero<sup>a</sup>, Jose Manuel Serra<sup>b</sup>

*<sup>a</sup>Department of Innovation, Technological Waste Innovation Centre (CIAM), URBASER S.A., C/ Azufre 120, 50720 La Cartuja Baja (Zaragoza), Spain.*

*<sup>b</sup>Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. Los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.*

## **Abstract**

The purpose of this paper is to provide a full characterization of post-consumer plastic film recovered from mixed municipal solid waste (MSW) treatment plants in Spain. Currently, this type of plastic waste is not recycled due to technical or economic barriers and is still sent to landfill. Different types of municipal plastic waste (MPW) from manual and automated sorting were studied: i) colour plastic film recovered by ballistic separators and then manual sorting in different seasons; ii) colour plastic film recovered by automated sorting (air suction); and iii) white plastic

film from primary manual sorting process. The samples were characterized by different techniques, including the ultimate and proximate analysis, Higher Heating Value (HHV) and Lower Heating Value (LHV), metal content, Thermogravimetric Analysis (TGA) and Derivative Thermogravimetry (DTG), Fourier Transform Infrared (FT-IR) analysis and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The results were compared to those obtained for pretreated colour and white plastic film waste and contrasted with industrial recycled film granules of polyethylene (as a reference material for packaging film). Additionally, pretreated plastic film samples were also characterized by analyzing viscosity, Pressure – Volume – Temperature (PVT) diagram, specific heat capacity and halogen and sulphur contents. Characterization data from this study will contribute to identify and develop potential recycling alternatives for a more sustainable municipal plastic waste management, which is recognized as a priority in the European Circular Economy Action Plan to use resources in a more sustainable way.

*Keywords:* municipal plastic waste, sorting, plastic waste characterization, recycling, circular economy.

*Nomenclature:*

C<sub>p</sub>: Specific heat capacity [J·g<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>]

T5: Temperature at which 5 wt. % loss occurs in TGA/DTG analysis [°C]

T10: Temperature at which 10 wt. % loss occurs in TGA/DTG analysis [°C]

T50: Temperature at which 50 wt. % loss occurs in TGA/DTG analysis [°C]

T80: Temperature at which 80 wt. % loss occurs in TGA/DTG analysis [°C]

T<sub>max</sub>: Temperature at which maximum weight loss rate occurs in TGA/DTG analysis  
[°C]

η: Dynamic viscosity of fluid [Pa·s]

$\dot{\gamma}$  : Shear rate [s<sup>-1</sup>]

*Abbreviations:*

ACF: Colour plastic film recovered by automated sorting from MSW

ACF-W: Colour plastic film recovered by automated sorting from MSW - Season: Winter.

CF: Colour plastic film recovered by manual sorting from MSW

CF-A: Colour plastic film recovered by manual sorting from MSW - Season: Autumn

CF-S: Colour plastic film recovered by manual sorting from MSW - Season: Summer

CF-SP: Colour plastic film recovered by manual sorting from MSW - Season: Spring

CF-W: Colour plastic film recovered by manual sorting from MSW - Season: Winter

CG: Granules obtained from colour plastic film recovered by manual sorting

DSC: Differential Scanning Calorimetry

DTG: Derivative Thermogravimetry

EU: European Union

FT-IR: Fourier Transform Infrared

HDPE: High Density Polyethylene

HHV: Higher Heating Value

ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy

IG: Industrial recycled film granules

LDPE: Low Density Polyethylene

LHV: Lower Heating Value

LLDPE: Linear Low Density Polyethylene

MDSC: Modulated Differential Scanning Calorimetry

MPW: Municipal Plastic Waste

MSW: Municipal Solid Waste

PE: Polyethylene

PP: Polypropylene

PVT: Pressure-Volume-Temperature

TGA: Thermogravimetric analysis

WF: White plastic film recovered by manual sorting from MSW

WF-S: White plastic film recovered by manual sorting from MSW - Season: Summer

WF-W: White plastic film recovered by manual sorting from MSW - Season: Winter

WG: Granules obtained from white plastic film recovered by manual sorting

\*Corresponding author:

E-mail: [ajgala@urbaser.com](mailto:ajgala@urbaser.com)

## **1. Introduction**

Nowadays, plastics are used for a large and growing variety of products, applications and sectors, becoming an essential part of the daily life (Faraca and Astrup, 2019; Hestin et al., 2015; Lopez, et al., 2017; Park et al., 2019; Wang et al., 2015). An evidence of this is that the European plastic industry had a trade balance of more than 15 billion euros in 2018 (Plastics Europe, 2019a). At the same time, those characteristics that make plastics so useful, such as durability, lightweight and other intrinsic properties, also lead to challenging sustainable waste management (Wong et al., 2017), and this is becoming more critical due to the continuous increase in the amount of plastic waste. It has been estimated that about 10.6 wt. % of plastic waste contributes towards the total municipal waste (Singh et al., 2019). The magnitude of plastic waste problem can be surmised from plastic market data because many applications are characterized by a short life (Lopez et al., 2017; Panda et al., 2010). According to the latest data provided by Plastics Europe (2019a), total European converter demand reached 51.2 Mt in 2018 and 3.9 Mt (7.6 %) corresponded to Spain. Polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) / linear low-density polyethylene (LLDPE) were the most demanded polymer types in 2018. The major end-user of this type of polymers is the packaging industry, which consumes the largest share of plastics (39.9 % in 2018); and hence this industry is the most contributing to the plastic waste stream, accounting for 61 % of the total post-consumer collected plastic waste in Europe. This is partly because packaging plastics tend to have a shorter lifetime than other plastic products (Achilias et al., 2007). In 2016, about 2.3 Mt of post-consumer plastic waste was collected through official schemes in Spain (Plastics Europe, 2018), of which 46.4 % was still sent to landfill. This value is above the European average (24.9 %) (Plastics Europe, 2019a). Just as in Europe, the largest

volume of plastic waste collected through official schemes in Spain in 2016 was also packaging waste (1.5 Mt) and landfill was the second treatment option for plastic packaging waste in Spain, accounting for 38.2 % (Plastics Europe, 2018). According to the waste hierarchy established by the Waste Framework Directive (EU, 2008), landfill is the least preferred waste treatment option because of the serious environmental impact and evident loss of resources. In this sense, EU policies are directed to transform Europe into a more circular and resource efficient economy by adopting new directives, aimed at achieving a maximum MSW landfilling of 10 % by 2035 (i.e. EU, 2018). To accomplish this ambitious target, sustainable plastic waste management must play a key role (Circular economy strategy, 2019; Yan et al., 2020). Based on URBASER database (multinational environmental service provider), the most common polymers in MPW in Spain are polyolefin compounds: low-density polyethylene (LDPE), high-density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP) and linear low-density polyethylene (LLDPE). Such polymers account for 67 % of the total post-consumer collected plastic waste. Other polymers, accounting for 28.9 %, are mainly represented by polystyrene (PS) (13.3 %), vinyl polychloride PVC (10.3 %) and polyethylene terephthalate PET (5.3 %). At present, the main recycling route to recover the intrinsic value of plastics relies on mechanical recycling (Ellen MacArthur Foundation, 2016; European Parliamentary Research Service Blog, 2017; Ragaert et al., 2017). However, only two types of plastic products recovered from mixed MSW are currently suitable for mechanical recycling: HDPE and PET; any other type of municipal plastic waste is not economically viable for mechanical recycling due to the lack of quantity (steady production) and/or purity/quality due to the presence of particle and/or molecular contamination (homogeneity) (Dahlbo et al., 2018; Faraca and Astrup, 2019). It is thus essential to consider new developments or innovations, e.g. chemical recycling, as

complementary recycling methods to mechanical recycling in alignment with the European Commission's strategy (Plastics Europe, 2019b), especially for LDPE/LLDPE (main components of packaging film) that makes up the greatest fraction of municipal plastic waste and is still sent to landfill (Dahlbo et al., 2018; Diaz-Silvarrey and Phan, 2016; Horodytska et al., 2018; Kunwar et al., 2016). According to several authors (e.g. Bisinella et al., 2017; Faraca and Astrup, 2019), detailed knowledge on the composition and impurities in plastic waste streams is a crucial point to identify potential sustainable plastic waste management technologies to transform plastic waste into a valuable new resource, for Life Cycle Assessment (LCA) of waste management solutions and to support their successful commercial application (i.e. pyrolysis), since there is a strong relationship between raw material composition and the product quality/commercial value and yield (Angyal et al., 2007; Kunwar et al., 2016; Pinto et al., 1999). Among these innovative recycling technologies, pyrolysis is receiving renewed attention since it enables to directly transform plastics into very valuable products with high potential to be used as fuel or petrochemical feedstock (Czajczyńska et al., 2017; Khoo, 2019; Sharuddin et al., 2016). In this sense, leading petrochemical sector companies are currently revealing an increasing interest in the use of pyrolysis liquids from municipal plastic waste for the production of new plastics (BASF, 2018; NESTE, 2018; REPSOL, 2020), which is a clear example of closed loop in a circular economy practice.

Despite comprehensive knowledge on plastic waste characteristics can play a critical role for further innovations and improvements in recycling technologies (including new developments in chemical recycling), there is still very limited information about the characteristics of plastic packaging waste and more studies should be performed on both



quantities and qualities of plastic waste streams (Dahlbo et al. 2018; Faraca and Astrup, 2019) in order to identify the major contaminants, which are significantly affected by the type of sorting (Ruj et al., 2015).

In this context and considering that more than half of all post-consumer plastic waste is collected via different mixed waste collection schemes (Plastics Europe, 2019b), the overall aim of this paper is to provide a full characterization of real post-consumer plastic film waste recovered by manual and automated sorting from mixed MSW in Spain. This waste cannot be recycled due to technical or economic barriers and is still sent to landfill. The influence of seasonality on plastic film waste quality is also analyzed. In addition, the results are compared to those obtained for pretreated plastic film waste samples and contrasted with LDPE/LLDPE industrial recycled film granules (as a reference material for packaging film). The comparative characterization provides a better way to give an overview of contamination and to identify major contaminants in plastic film waste streams. This study will provide a valuable insight into plastic film waste characteristics and thus will contribute to the commercial development of cost and energy-efficient alternatives. Among them, pyrolysis seems to be one of the most promising technologies. This novel use for post-consumer plastics paves the way towards a circular economy in the plastic sector.

## **2. Materials and methods**

### *2.1. Selection of materials*

The focus of this work is on post-consumer plastic film originating from household waste in Spain and collected as part of mixed MSW. According to the guide published by the Waste and Resources Action Programme (2016), packaging film waste produced

by households comprises carrier bags and packaging of a large range of domestic products. Although there are different types of polymers used to produce film packaging due to the variability in packaging film characteristics (Balakrishnan et al., 2014; Waste and Resources Action Programme, 2016), polyethylene (PE) is the most common one (derived from British Plastics Federation website). LDPE is widely used for utility bags with moderate strength and stretch properties. LLDPE is employed for food bags, newspaper bags, shopping bags and garbage bags. HDPE is also an excellent material for manufacturing carrier bags and food wrapping material. Plastic film waste from co-mingled streams is generally recovered by ballistic separation or air separation at MSW treatment plants in Spain. The use of suction systems to extract these lighter materials from a co-mingled stream does not separate the individual 2D material types, meaning plastic film may be contaminated by paper and cardboard materials, as well as other light materials such as PET bottles. In this study, two types of municipal plastic waste from manual sorting were studied: 1) colour plastic film obtained from 2D flat and light materials which are conveyed to the upper part of ballistic separators and then recovered through manual sorting (CF); 2) white plastic film recovered from primary sorting process in which bulky materials are manually separated in a closed booth (WF). The waste sampling activities were carried out at the Zaragoza MSW treatment plant according to CEN/TR 15310-3:2006 (CEN, 2006). Regarding colour plastic film, the sampling activities were carried out during week days in the four seasons of a year. White film sampling was conducted during the winter and summer seasons. In order to assess the influence of manual/automated sorting systems on the quality of plastic film recovered from mixed MSW, post-consumer plastic film waste recovered by suction system (ACF) was also studied. These samples were taken in winter season from one of the mechanical-biological sorting plants of Madrid. Despite plastic film is separated as a

positive flow, mixtures of polyolefins are too difficult to separate into mono-materials streams (Mastellone, 2019) and a pretreatment step is necessary for chemical recycling technologies like pyrolysis (Oasmaa et al., 2020). Taking this into account, colour and white film waste samples from manual sorting were pretreated using conventional methods (optical sorting, shredding in flakes having a size of 40 mm, wet cleaning and drying) and then clean flakes were feeding into an extruder to produce a granulated material. Colour and white film waste granules (CG and WG, respectively) were also fully characterized and their properties were compared to those of colour and white film waste samples. LDPE/LLDPE industrial recycled film granules (IG), used as a reference material for packaging film (Abraham et al., 1992), were also characterized and their properties were further contrasted.

## *2.2. Characterization of plastic film waste samples*

The characterization of the different plastic film waste samples was performed by the “Alfonso Maíllo” Technological Waste Innovation Centre (CiAM) at Urbaser (Zaragoza), in collaboration with AIMPLAS (Plastics Technology Centre from Valencia) and ITENE (Technological Centre in packaging, logistics, transport and mobility from Valencia). Samples studied and characterization techniques used are summarized in [supporting information](#). Table 1 shows the standards and commercial equipment used for analyzing chemical composition, heating values (Higher Heating Value - HHV, and Lower Heating Value - LHV), metal content, Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis and halogen content. Detailed description of each technique is shown in [supporting information](#). The methodology followed for the rest of characterization parameters is described below.

Thermogravimetric analysis (TGA) and Derivative Thermogravimetry (DTG) analysis were used to study thermal stability. A *TA Instruments Q5000 IR* was used for the measurement of weight change as a function of temperature. Samples were heated under nitrogen flow ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) from 25 to 800 °C at a heating rate of  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Additionally, DTG curve (rate of change of weight) was used to aid interpretation. In this regard, temperatures corresponding to maximum degradation rates ( $T_{\text{max}}$ ) were determined from the DTG plots. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy analysis was carried out in a *TENSOR-27 FT-IR Spectrometer* with ATR crystal from *BRUKER* in order to analyze the compositional functional groups and to identify organic, polymeric and inorganic materials. Characteristic absorption bands were obtained from 64 scans at a resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ , in the mid-infrared wavenumber range of  $4000$  to  $600 \text{ cm}^{-1}$ . The determination of viscosity was performed using an *AR-G2* magnetic bearing, rotational rheometer (*TA Instruments*) with a 25 mm parallel plate measuring system. Continuous flow tests were performed at 260, 270, 280 and 300 °C over the shear rate range of  $0.001$ - $1000 \text{ s}^{-1}$  under nitrogen atmosphere. The rheological model based on the Cross Equation ([Cross, 1965](#)) was used for extrapolating viscosity data ( $\eta$ ) as a function of shear rate ( $\dot{\gamma}$ ). The effects of pressure and temperature on the specific volume (PVT diagram) were studied using a *HAAKE PVT-100* apparatus, which is based on the piston-die technique. The isobaric cooling mode was used by the piston-die dilatometer in the temperature range from 50 to 200 °C. The specific volume was recorded along isobars from 200-1000 bar, with a fixed cooling rate of  $5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . The specific volume at atmospheric pressure was obtained by Tait correlation ([Dymond and Malhotra, 1988](#)). IKV model ([Boyard and Delaunay, 2016](#)) was used to describe the dependence of specific volume on temperature and pressure. A *TA Instruments Q2000* DSC was used to measure specific heat capacity using Modulated Differential Scanning

Calorimetry (MDSC). The conditions used were: i) modulation period of 80 s; ii) heating rate of 1 °C·min<sup>-1</sup>; and iii) temperatures from 50 to 320 °C. Sulphur content at trace level was determined by oxidative pyrolysis and UV fluorescence detection, using a *Mitsubishi TS-100/SD-100*.

### **3. Results and discussion**

#### *3.1. Ultimate and proximate analysis and heating values*

Table 2 reports the results of the ultimate and proximate analysis along with the heating values of the different types of post-consumer plastic film waste studied. Results for industrial recycled granules (IG) are also included as a reference for polyethylene. Oxygen content was determined by the difference between the sum of the weight percentages of C, H, N, S and ash (on a dry basis) subtracted from 100. The results of ash content on a dry basis are also included in Table 2. Likewise, the values of H/C ratio on a molar basis were also calculated and shown. For colour film waste samples from manual sorting (CF), carbon was found to be in the range of 69-77 %, hydrogen was about 11-12 %, nitrogen was less than 2 %, oxygen reached values up to 6 % and sulphur content was negligible. According to carbon and hydrogen values, the energy contents were remarkably high (HHV: 36,366-42,394 kJ/kg; dry basis), as expected since PE is the major component. The ash content varied from 8.7 to 13.1 % (dry basis). This fact is indicative of the presence of 2D materials different from PE (e.g. paper/cardboard). Proximate analysis reported values of moisture content in the range of 11-15 %. The volatile matter was about 73.4-81.2 % and fixed carbon varied from 0.1 to 0.9 %. No clear influence of seasonality on plastic waste quality has been observed, as sorting was carried out by hand-picked after the ballistic separator. Colour film waste recovered by automated sorting (ACF-W) (automated sorting) exhibited higher oxygen

(11.8 %) and fixed carbon (3.3 %) values compared to those obtained from manual sorting (CF), as well as a lower H/C ratio. These observations may be attributed to the presence of PET in waste coming from automated sorting, which is consistent with the use of air separation system for film fraction recovery. Note that PET as an individual component consists of around 30 % oxygen content and 6 % fixed carbon (Diaz-Silvarrey and Phan, 2016). The presence of PET is also corroborated by DSC results (see section 3.4). White film (WF) presents higher carbon and hydrogen contents (80-81 % and 13-14 %, respectively) in comparison with colour film waste samples (CF). Therefore, their heating values (HHV > 43500 kJ/kg; dry basis) and volatile matter (> 92 %) are also higher. It is also remarkable that oxygen (< 3 %), ash (< 5 %) and moisture contents (3 %) are much lower in WF. These observations reveal that WF contains less undesired materials than CF and has a higher quality and potential to be used directly as a source of fuels and chemicals. Note that the chemical composition of WF is very close to that found in industrial recycled film granules (IG). For colour and white film waste granules (CG and WG, respectively), the contents in carbon and hydrogen are larger compared to CF and WF. This fact is due to the removal of undesired materials (e.g. paper/cardboard, organic fraction, PET, etc.) attained through the pretreatment process. The increase in carbon and hydrogen percentages is accompanied with an increase in the heating values. Although there are no significant differences between CG, WG and IG, it is interesting to note that the percentages of carbon, hydrogen and volatile matter are slightly lower in CG. The ash content is higher in CG in contrast with WG and IG (5.4, 1.0, and 1.0 %, respectively). Considering that undesired materials (e.g. paper/cardboard, abrasive materials, PET, etc.) were practically removed during the waste pretreatment, the higher ash content observed in CG may be indicative of a higher presence of PP in colour film waste granules. This is

in agreement with [Dwivedi et al. \(2019\)](#) that reported that the ash content in PP is much higher than that found in other municipal plastic waste, including PE, PET or PS. As expected, the ash content in CG and WG was lower than that found in untreated samples (CF and WF, respectively).

It is important to notice that ultimate analysis and heating values are key data in order to set out mass and energy balances and subsequently to design new recycling processes. In addition, the absence of oxygen and the relatively low values of fixed carbon make post-consumer film especially suitable for pyrolysis technologies. In addition, volatile matter confirms this hypothesis, i.e. the higher volatile matter in plastics being pyrolyzed, the higher the yield of liquid products ([Al-Salem, 2019](#)).

### *3.2. Metal content*

Table 3 reports the results of the metal content in all post-consumer plastic film waste samples, including metals in industrial recycled film granules (IG) as a point of reference. The typical elements found in a variety of plastic materials are listed in [supporting information](#). Metal-containing compounds are present in additives that are used for improving processability, stability or mechanical properties of polymers. As has been reported elsewhere ([Ambrogio et al., 2017](#)), there are different types of additives, including protective additives (antioxidants, photo-stabilizers, heat stabilizers and flame retardants), mechanical properties modifiers (plasticizers and impact modifiers), dyes and pigments, compatibilizers and fillers (the most used additives). In addition, the presence of undesired materials in post-consumer plastic film waste may also contribute to increase the content in metals. As can be seen in Table 3, calcium is the most abundant element detected in all the samples under study. Calcium is widely employed in a variety of plastics as a filler (mainly as calcium carbonate; calcium

silicate) and photo-stabilizer (e.g. calcium-zinc and organo-calcium compounds), and, to a lesser extent, as an antacid, lubricant (e.g. calcium stearate) or to increase resistance to impact, stress and compression (e.g. calcium sulphate). The concentration of this element is much higher in colour film samples from manual sorting (CF), exceeding the value of 30000 mg·kg<sup>-1</sup>. This finding could be due to the presence of HDPE in a higher proportion, based on results reported in the literature. [Scott and Granchell \(2013\)](#) reported that the calcium content in HDPE bottles is 93903 mg·kg<sup>-1</sup>, which is higher than that observed by [Sarker and Rashid \(2013\)](#) for LDPE (963 mg·kg<sup>-1</sup>). The high concentration of calcium may also be attributed to the presence of paper, since calcium carbonate is used in paper mills as a filler material in the alkaline papermaking process ([Hubbe and Gill, 2016](#)). It is important to note that relatively high concentrations of Al, Fe, K, Na, Mg, Ti, Si, P and Zn were also detected in all the materials. High concentration of Al may be attributed to the presence of aluminium trihydroxide commonly used as a flame retardant. Aluminium silicate is also used as an additive in polymers for increasing chemical resistance. High levels of Fe come from inorganic pigments in the form of iron oxide or sulphide. K and Na may originate from additives used mainly as thermal stabilizers (e.g. mica). Some K-compounds such as orthoclase are also used for enhancing chemical resistance. Sodium benzoate is employed as a nucleating agent in PP production. The high level of Na may suggest the presence of this type of polymer in colour plastic waste samples from manual (CF) and automated sorting (ACF). This is in agreement with the high sodium content found for PP by [Sarker and Rashid \(2013\)](#) (5966 mg·kg<sup>-1</sup>). The presence of PP in CF and ACF samples is also supported by DSC results (see section 3.4). The common use of hydrated magnesium silicate as a filler is the probable cause for the high concentrations of Mg and Si detected, particularly in colour plastic film waste from manual sorting (CF). High



concentrations of Ti were also found due to its use as an inorganic pigment in the form of titanium dioxide (white colour). Likewise, rutile titanium oxide is one of the most effective and commonly used light absorbers. The presence of Ti may also be attributed to catalyst residues from polymerization process. Organophosphorus antioxidants and phosphorus-based flame retardants may be responsible for the high concentration of P detected in plastic waste. Zn detected at concentrations up to about 400 mg·kg<sup>-1</sup> in colour film obtained from manual sorting (CF) is mainly attributed to the use of both Zn-based pigments (e.g. zinc oxide, zinc chromate) and heat stabilizers (e.g. zinc-based salts, zinc carboxylate). Pb, Sn, Cr, Cu, Ba have also been detected, particularly in CF. These elements are used in a number of pigments (in the form of oxides and sulphides) and heat stabilizers (in the form of metallic salts, carboxylates, mercaptans and sulphides). The data obtained from both colour and white film samples (CF and WF, respectively) recovered by manual sorting (Table 3) reveal that there is no a significant influence due to seasonal variations. However, the type of sorting (manual or automated) plays an important role. As can be observed, higher concentrations of Ca, K, Mg, P and Ti are found in CF (manual sorting) compared with ACF-W (automated sorting). This fact may suggest the presence of a greater fraction of paper/cardboard in samples obtained from manual sorting, since those elements are widely used as additives in alkaline papers (e.g. calcium carbonate, mica, talc, titanium oxide, phosphates esters etc.). This observation is in agreement with ash content results (see [Table 2](#)). During the conditioning process, undesired components (e.g. paper/cardboard, metal, glass, etc.) were removed from waste, decreasing the content of some elements. Table 3 reveals that the concentration of some metals such as Al, Ca, Fe, K, Mg, Na and P -present in paper/cardboard additives ([Hubbe and Gill, 2016](#))- is minor in CG compared with CF. It is interesting to note that metals in colour film waste granules

(CG) are similar to those found in industrial recycled film granules (IG). Regarding the metal content, the main differences between colour and white film waste granules (CG and WG, respectively) are found in the contents of Ca and Fe. The concentration of these elements is higher in the case of CG. It is also interesting to point out that the total content of metal in colour film (CF) reaches values ranging from 2.9 to 5.2 %, whereas the metal content in white film samples (WF) is significantly lower, around 1-2 %. This is in agreement with the results of ash content reported in [Table 2](#). Also it is noteworthy to indicate that some metals promote the thermo-oxidative degradation of plastic materials (e.g. Fe, Co, Ni, Mn, Ti, V and Cu) ([Gorghiu et al., 2004](#); [Ojeda, 2013](#)). Special attention should also be paid to the concentration of some elements (e.g. Si, Ca, K, Na, Fe, P, V, Ni and As), especially when plastic waste is going to be used as a raw material in catalytic processes, since they act as poisons for catalysts, decreasing their activity and lifetime ([Argyle and Bartholomew, 2015](#)). Consequently, if the materials are going to be used in catalytic pyrolysis, a pretreatment step may be essential.

### *3.3. Thermogravimetric Analysis (TGA) and Derivative Thermogravimetry (DTG) results*

TGA/DTG curves of CF-W, ACF-W, CG, WG and IG materials are displayed in [Fig 1](#). Detailed data are listed in [Table 4](#). T5, T10, T50, T80 and Tmax represent the temperatures at which 5 wt. %, 10 wt. %, 50 wt. %, 80 wt. % and the maximum weight loss rate occurred, respectively. According to E2550-17 ([ASTM International, 2017](#)), the onset temperature was determined by selecting the point on the TGA curve where deflection is first observed from the established baseline prior to the thermal event. It can be observed that the thermal decomposition of the industrial recycled film granules (IG), used as a reference material for packaging film, starts at approximately 350 °C and

the main devolatilization takes place in the range of 450 and 500 °C. This fact is in agreement with results reported in the literature related to polyethylene devolatilization under nitrogen atmosphere, occurring in a single step (Diaz-Silvarrey and Phan, 2016; Heikkinen et al., 2004; Kumar and Singh, 2011). In addition, it can be noted that the char content is about 3.5 % (remaining solid at 800 °C). DTG data show that the temperature corresponding to maximum degradation rate (T<sub>max</sub>) of IG is 485 °C. The degradation onset temperatures of colour film waste from manual and automated sorting (CF-W and ACF-W, respectively) were displaced to the range of 185 °C. The DTG curve of CF-W shows that there are three separate steps of devolatilization (Fig. 1b). It can be stated that the first step, occurring at temperatures ranging from 250 to 380 °C with a T<sub>max</sub> of 336 °C, may be correlated with paper/cardboard devolatilization (Alvarenga et al., 2016). The second step was observed in the range of 395-505 °C, presenting the maximum rate of weight loss at 476 °C. Comparing TGA/DTG curves of CF-W with IG, it can be concluded that this step is mainly associated with polyethylene devolatilization, but minor presence of other types of polymers (e.g. PP, PS, PET) or lignocellulosic materials may be probably present due to the broad band observed (Heikkinen et al., 2004). It should be noted that PP has been detected in DSC results (see section 3.4). The third devolatilization step is detected at temperatures of 625-650 °C, which may be attributed to silica dehydroxylation or thermal decomposition of carbonates or aluminates (Pereira et al., 2017). It may also be due to the presence of pigments/dyes or other types of additives (Alvarenga et al., 2016). The char content in CF-W is much higher than IG (13.5 % vs. 3.5 %), confirming the presence of undesired materials (mainly paper/cardboard) in plastic waste recovered by manual sorting. ACF-W (automated sorting) presents a devolatilization step at a T<sub>max</sub> of 345 °C, which may be attributed to the presence of organic or lignocellulosic fractions. It can also be

observed two decomposition stages, partially overlapped in the range of 395-505 °C. The DTG peak at 480 °C is due to polyethylene degradation, whereas the lower DTG band may be probably accounted for the presence of PET in accordance with DSC analysis. Results in literature show that T<sub>max</sub> of PET occurs at about 434-441 °C (Hujuri et al., 2008; Pereira et al., 2017). Hujuri et al. (2008) already suggested that substituted/branched polymers like PET or PP degrade at lower temperatures than linear polymers (LLDPE/LDPE/HDPE). However, it is important to point out that the weight loss may also be due to lignocellulosic materials since lignin degradation occurs in the temperature range of 250-500 °C (Lafia-Araga et al., 2012). The char content in ACF-W is lower than that detected in CF-W (8 % vs. 13.5 %, respectively). This observation is consistent with the values of ash content reported in Table 2, revealing that samples from automated sorting contain less paper/cardboard than those recovered by manual sorting. TGA-DTG curves for granules obtained from colour and white film waste (CG and WG, respectively) are similar to those obtained for IG, suggesting that the major component of both materials is polyethylene. The char content in CG is equal to that detected in IG (3.5 %). For WG, no appreciable char content was observed at 800 °C. Note that the DTG peak height at any temperature gives the rate of weight loss. In this sense, it can be observed in Fig. 1b that CF-W (manual sorting) presents the lowest rate of degradation, followed by the ACF-W (automated sorting). CG, WG and IG materials have high rates of degradation, especially at temperatures above 450 °C. Thermal stability increases after the pretreatment of plastic waste due to the removal of undesired materials, mainly organic and lignocellulosic fractions. As can be seen in Table 4, thermal stability increases after the pretreatment of plastic waste due to the removal of undesired materials, mainly organic and lignocellulosic fractions. For example, it is worth to note that T<sub>5</sub> increases from 226-289 °C for untreated plastic wastes (CF-W and

ACF-W, respectively) to temperatures above 400 °C for CG (404 °C) and WG (424 °C).

The fact that CG shows a lower thermal stability than WG reveals that PP content is higher in CG, since PET and undesired materials were largely removed during the pretreatment. All this information related to thermal stability and degradation rates is essential to design thermochemical technologies because it is directly related to the operational temperatures or reactors, especially in energy optimized processes in which energy efficiency is a key point to maximize the process sustainability.

#### *3.4. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis*

In order to obtain detailed information about compositional functional groups, post-consumer plastic waste from manual and automated sorting (CF-W and ACF-W, respectively) and pretreated samples (CG and WG) were examined using FT-IR spectroscopy in the mid-infrared range (4000-600  $\text{cm}^{-1}$ ). Industrial recycled film granules (IG) were also analyzed by FT-IR as a reference for polyethylene. Results from FT-IR also allow identifying the presence of organic, polymeric and inorganic materials. As has been previously indicated (see section 2.1), plastic film waste mainly consists of polyethylene because is the main polymer used to produce packaging film. Therefore, characteristic bands of polyethylene are expected in the reflection infrared spectra of all the samples analyzed (CF-W, ACF-W, CG and WG). IR spectra obtained are shown in Fig. 2. Note that the characteristic bands of polyethylene are given by IG spectrum used for reference. In this sense, two polyethylene peaks can be observed at approximately 2915 and 2850  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 2a), assigned to asymmetric and symmetric stretching vibrations of C-H bonds in methylene groups (Heydariaraghi et al., 2016). In addition, a strong absorption band at 1470  $\text{cm}^{-1}$  and a less strong peak at 720  $\text{cm}^{-1}$  (Fig.

2b) due to the bending vibrations of C-H bonds in polyethylene are also an indication of the presence of methylene as a functional group (Heydariaraghi et al., 2016). By comparing IG spectrum with the rest of samples, it can be confirmed the presence of polyethylene in all plastic waste samples. However, the presence of polypropylene is also observed in all samples, because there is an additional peak at  $1375\text{ cm}^{-1}$  assigned to symmetrical bending vibrations of C-H bonds in methyl groups (Fig. 2b) (Heydariaraghi et al., 2016; Marshall et al., 2005). It is important to note that the intensity of polyethylene bands related to methylene groups is much stronger than that of the peaks corresponding to methyl groups. This finding confirms that plastic waste samples are mainly made up of polyethylene with minority presence of polypropylene. The observed changes in peak intensity imply some changes in relation to the phase or crystallinity of the polymers (polyethylene and/or polypropylene). This observation has also been corroborated by DSC results (Fig. 3). Regarding the pretreatment influence, Fig. 2 reveals the presence of undesired materials (e.g. paper/cardboard, PET, etc.) in untreated samples (CF-W and ACF-W), because characteristic absorption bands, assigned to lignocellulosic materials and PET, have been detected in the FT-IR spectra of CF-W and ACF-W, whereas these additional bands are negligible in the spectra of pretreated materials (CG and WG) and polyethylene (IG). In this regard, it can be observed that CF-W and ACF-W presents two broad bands in the wavenumber ranges of  $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  and  $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , which are characteristics for stretching vibrations of O-H and C-O bonds in lignocellulosic materials (Hospodarova et al., 2018). The presence of PET may also contribute to those observed peaks in line with characteristic bands of PET polymer reported by Pereira et al. (2017). In addition, the presence of this type of polymer has also been detected by DSC (Fig. 3) for ACF-W (automated sorting). The intensity of characteristics bands of undesired materials is

higher in plastic waste recovered from automated sorting (ACF-W) than manual sorting (CF-W). Considering this fact, along with results from ultimate analysis and TGA/DTG analysis, it can be concluded that ACF-W presents a higher PET contamination than CF-W. This fact should be taken into account by chemical recycling technology users when they select the feedstock origin based on the requirements of each technology. As indicated in section 3.2, a great variety of chemical compounds are used in polymers, such as antioxidants (e.g. phenols, amines, thioester, etc.), photo-stabilizers (hydroxyaromatic compounds), heat stabilizers (metallic salts, organometallic compounds, etc.), flame retardants (aluminium trihydroxide and magnesium hydroxide, halogenated compounds, phosphorous-based compounds, etc.) and pigments. According to this fact, the presence of characteristic bands due to the stretching vibrations of C-O, O-H, N-H, C=O, C=C, C=N, organometallic and halogenated bonds (Larkin, 2011) is also detected (Fig. 2b) in all samples. For example, the presence of absorption peaks at 1170 and 1260  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to C-O stretching vibrations, is consistent with the presence of phenolic compounds used as polymer additives, mainly primary antioxidants. Characteristic band assigned to C=O stretching vibrations of carboxylic acid group at 1730  $\text{cm}^{-1}$  was also detected in all samples, which may be attributed to the presence of polymer additives or the photo-thermal oxidative phenomena typical of polymeric materials occurring at one or all of the manufacturing, processing and end-use stages (Gardette et al., 2013). In addition, the broad absorbance band in the range of 1430  $\text{cm}^{-1}$  due to the antisymmetric stretching vibration of C-O as well as the peak appeared at 875  $\text{cm}^{-1}$  due to the plane of bending vibration of C-O may confirm the presence of calcite (Harris et al., 2015; Sağm et al., 2012), the most used polymer additive for improving mechanical properties of polyethylene. According to literature (Marshall et al., 2005; Öztas and Yürüm, 2000), the overlapped peaks observed in the

region of 1200-900  $\text{cm}^{-1}$  may also be assigned to the presence of silica (Si-O stretching vibrations at 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ ). These observations are also supported by the results of metal determination (Table 3).

FT-IR results related to polymer composition are confirmed by DSC analysis, in which the values of endothermic peak maximum indicate the melting point and type of polymer. The ratio of peak areas is an indication of the polymeric composition. Fig. 3 shows the DSC scans obtained from the second heating scanning of the post-consumer plastic film waste CF-W (manual sorting), ACF-W (automated sorting), pretreated samples (CG and WG) and industrial recycled film granules (IG; reference material for polyethylene), showing a double peak with maxima at around 110 and 122 °C for all the samples. This is due to the molecular weight distribution in polyethylene. According to literature (Liu et al., 2002), the former temperature peak corresponds to LDPE (melting peak ranging from 105-115 °C) while the latter one to LLDPE (melting peak ranging from 115-128 °C). These values are shifted to lower temperatures as the crystallinity degree is decreased. It is important to note that the higher the density is, the higher the peak temperature and the larger the melting point are. The values of total melting heat associated with these peaks are 97.3 J/g (CF-W), 58.7 J/g (ACF-W), 108.7 J/g (CG), 115.4 J/g (WG) and 105.1 J/g (IG), which correspond to 33.2, 20.0, 37.1, 39.4 and 35.9 % crystallinity, respectively, based on the reported theoretical value of 293 J/g for 100 % crystalline polyethylene (Wunderlich, 1990). By comparing the ratio of peak areas between LDPE and LLDPE, it can be concluded that samples obtained from colour film mainly comprise LLDPE, whereas the amount of LDPE is higher in white film samples. An additional peak is observed at around 160-165 °C. This peak is ascribed to the presence of polypropylene, which appears to be higher in colour film waste (see



comparative DSC scans for CG and WG in [supporting information](#)). ACF-W (automated sorting) also presents a peak at 240 °C, which is assigned to PET (see specific DSC scan for ACF-W in [supporting information](#)). It is important to indicate that the presence of PET can only be corroborated from DSC results for ACF-W.

### *3.5. Rheological study*

Fig. 4 plots the viscosity curves obtained at different temperatures of the pretreated materials (CG and WG), revealing that temperature and shear rate are critical variables. It is also found that viscosity is shear rate dependent. Both materials exhibit a decreased viscosity with increasing shear rate when the stress is large enough (especially at values greater than  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ), showing an abrupt transformation in flow regimes over a relatively narrow range of stress ( $\sim 0.1\text{-}1 \text{ s}^{-1}$ ). This fact is indicative of a shear-thinning non-Newtonian fluid ([Xie and Jin, 2016](#)). Viscosity also decreases significantly as the temperature of the molten polymer increases (see [supporting information](#)). The Cross rheology equation has been widely used to investigate non-Newtonian behaviours ([Xie and Jin, 2016](#)). Considering this, Fig. 4 shows the comparison between numerical (Cross model) and experimental results at different temperatures. Note that the fitting using Cross model faithfully reproduces the experimental data. Cross model parameters are listed in [supporting information](#). In flow curves, in which high-shear rates could not be experimentally reached, viscosity values were modelled considering a shear-thinning behaviour similar to that of the same material at the minimum temperature tested (260 °C). On the basis of the analysis of Fig. 4, it can be concluded that viscosity values at a given shear rate and temperature are higher for CG (colour film granules) than for WG (white film granules). This may be an indication of a higher LLDPE content in CG. As

previously reported (Abraham et al., 1992; Brydson, 1999; Liu et al., 2002), the greater the branching of polyethylene is, the lower the viscosity is.

It is well known that viscosity curves are an important tool for the design of processes in which non-Newtonian fluids take part. In this case, the results of the rheological study could be particularly important keeping in mind that the materials consist of blends of recycled plastics (Ponz, 2009).

### 3.6. PVT diagram

Fig. 5 shows the PVT diagrams of the pretreated materials (CG and WG), describing the specific volume as a function of pressure and temperature. Specific volume data enables to gain better understanding about unitary steps in industrial processing of polymers or as an input for constitutive models used in process simulation software. This justifies the need of accurately determining the specific volume at conditions comparable to industrial processing conditions. As can be observed in Figure 5, specific volume increases when increasing temperature and decreasing pressure. For example, the specific volume for WG (white film granules) at 7 bar is observed to increase from  $1.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  at  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $1.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  when temperature is increased up to  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . An increase in pressure for WG from 7 to 200 bar at  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  results in a decrease in specific volume from  $1.37$  to  $1.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . It is worth to note that the influence of pressure on specific volume is less important than temperature. From the results shown in Figure 5, it can also be concluded that specific volume at a given temperature and pressure is significantly higher for WG (white film granules) than CG (colour film granules). The higher density of CG compared to WG confirms the greater presence of LLDPE in CG, since this type of polymer contains lower amounts of long-chain branching than LDPE,

as well as a minor average molecular weight (Liu et al., 2002). This finding is also in agreement with rheological and DSC results, showing a higher LLDPE content in CG than in WG. There is also a thermal transition in both types of materials, corresponding to the change of state between solid and melted. The type of thermal transition observed in both samples reveals that they are semi-crystalline polymers because the structural continuity is maintained above the glass transition temperature (Wang, 2012). IKV model parameters for CG and WG are summarized in [supporting information](#).

### *3.7. Determination of specific heat capacity*

Specific heat capacity was measured by using MDSC (Modulated Differential Scanning Calorimetry) for CG (colour film granules) and WG (white film granules) samples. Fig. 6 shows how specific heat capacity ( $C_p$ ) changes as a function of temperature. The endothermic peaks observed at temperatures near 120 (WG) – 125 °C (CG) indicate the glass transition due to polymer melting. As can be observed, the values of the specific heat capacity for WG are significantly higher than CG prior to melting point. The specific heat capacity reaches up to approximately  $4.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$  for WG, while this value is  $3.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$  for CG. These observations are indicative of a higher LDPE/LLDPE ratio in WG compared to CG. These results are consistent with DSC, rheological and PVT diagram data. Once the temperature is increased above the melting region, the value of the specific heat capacity is remarkably lower and no substantial differences are observed between both materials. The data obtained by DSC technique together with determination of specific heat capacity are particularly important in processes involving phase changes where heat transfer and temperatures play an essential role. This is the case in the most of chemical recycling processes.

### *3.8. Determination of halogen and sulphur contents*

Halogen and sulphur containing compounds are often added as plasticizers, flame retardant and heat stabilizers. Due to their serious impact, it is important to know the content of halogens and sulphur when polymers are recycled or used as a raw material in thermochemical technologies. The pretreated materials (CG and WG) were found to contain very little halogens and sulphur. Sulphur was found to be in a low concentration (~ 85 ppm) in colour and white film granules (CG and WG, respectively). The halogen content expressed as chlorine is slightly higher in WG (1095 ppm) compared to CG (928 ppm).

## **4. Conclusions**

Detailed characterization of different post-consumer plastic film waste samples coming from mixed MSW in Spain and recovered by manual (CF: colour film waste; WF: white film waste) and automated sorting (ACF: Colour film waste), provided critical information for Life Cycle Assessment (LCA) and implementing innovations in chemical recycling technologies (i.e. pyrolysis) to enable the transformation of plastic waste into valuable resources. The results were contrasted with those obtained for pretreated plastic film waste (CG – colour film granules and WG – white film granules) and industrial recycled film granules (IG; as a reference material for packaging film). It was found that the type of sorting plays an important role on the plastic waste quality and composition, strongly affecting the presence of additives and contaminants (quantity and type). It can also be concluded that the pretreatment may be needed for the successful commercial application of novel cost and energy-efficient alternatives of current chemical recycling, especially in the case of colour plastic film waste management. However, white plastic film waste stream exhibited a greater potential to

be used directly in chemical recycling process, since its characteristics were observed to be very close to those observed for industrial recycled film granules (IG). Despite this, it is important to note that even white plastic film may require a pretreatment step depending on the final application. For each recycling technology, a specific pretreatment should be designed based on the process requirements. Finally, no clear influence of seasonality on plastic waste quality recovered by manual sorting was observed, so characteristics of this plastic waste stream are always kept constant. This is a positive issue to improve and optimize the design of pretreatment processes, guaranteeing its use in fastly-evolving recycling technologies.

### **Acknowledgements**

The authors acknowledge the financial support of the Centre for the Development of Industrial Technology [grant number IDI – 20181081] and the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Spain) [grant number DI – 16 – 08700].

### **References**

- Abraham, D., George, K.E., Francis, D.J., 1992.** Melt viscosity and elasticity of low density and linear low density polyethylene blends. *Int. J. Polym. Mater. Po.* 18, 197-211. <https://doi.org/10.1080/00914039208029321>
- Achilias, D.S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A.A., Antonakou, V., 2007.** Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *J Hazard. Mater.* 149, 536-542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.076>
- AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación), 2005.** UNE 53087 - 2:2005 Plastics and rubber. Determination of chlorine content. Part 2. Method of coulombimetry.
- Al-Salem, S. M., 2019.** Feedstock and optimal operation for plastics to fuel conversion in pyrolysis, in: Al-Salem, S. M. (Ed.), *Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications*. William Andrew Publishing, pp. 117-146. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00005-4>

- Alvarenga, L.M., Xavier, T.P., Barrozo, M.A.S., Bacelos, M.S., Lira, T.S., 2016.** Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry. *Waste Manage.* 53, 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.015>
- Ambrogi, V., Carfagna, C., Cerruti, P., Marturano, V., 2017.** Additives in polymers, in: Jasso-Gatinel, C.F., Kenny (Eds.), *Modification of polymer properties*. William Andrew Publishing, pp. 87-108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00004-X>
- Angyal, A., Miskolczi, N., Bartha, L., 2007.** Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79, 409-414. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.031>
- Argyle, M.D., Bartholomew, C.H., 2015.** Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts.* 5, 145-269. <http://doi.org/10.3390/catal5010145>
- ASTM International, 2017.** E2550 – 17 Standard test method for thermal stability by thermogravimetry. <http://doi.org/10.1520/E2550-17>
- Balakrishnan, P., Thomas, M.S., Pothen, L.A., Thomas, S., Sreekala, M.S., 2014.** Polymer films for packaging, in: Kobayashi, S., Müllen, K. (Eds.), *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1-8. [http://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9\\_406-1](http://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_406-1)
- BASF, 2018.** BASF makes products with chemically recycled plastics for first time. [https://www.coatingsworld.com/contents/view\\_breaking-news/2018-12-13/basf-makes-products-with-chemically-recycled-plastics-for-first-time/](https://www.coatingsworld.com/contents/view_breaking-news/2018-12-13/basf-makes-products-with-chemically-recycled-plastics-for-first-time/) (accessed 15 April 2020).
- Bisinella, V., Götze, R., Conradsen, K., Damgaard, A., Christensen, T., Astrup, T.F., 2017.** Importance of waste composition for Life Cycle Assessment of waste management solutions. *Journal of Cleaner Production*, 164, pp. 1180-1191. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.013>
- Boyard, N., Delaunay, D., 2016.** Experimental determination and modeling of thermophysical properties, in: Boyard, N. (Ed.), *Heat Transfer in Polymer Composite Materials: Forming Processes*. John Wiley & Sons, Inc., London, Great Britain, pp. 29-76. <https://doi.org/10.1002/9781119116288.ch2>
- British Plastics Federation.** <https://www.bpf.co.uk/packaging/Default.aspx> (accessed 20 September 2019).
- Brydson, J.A., 1999.** Relation of structure to thermal and mechanical properties, in: Brydson, J.A. (Ed.), *Plastics Materials (Seven Edition)*. Butterworth-Heinemann, pp. 59-75. <https://doi.org/10.1016/B978-075064132-6/50045-0>
- CEN (European Committee for Standardization), 2006.** CEN/TR 15310-3:2006 Characterization of waste – Sampling of waste materials – Part 3: Guidance on procedures for sub – sampling in the field. Work Item Number: 00292018.
- CEN (European Committee for Standardization), 2011a.** EN 15407:2011 Solid recovered fuels – Methods for the determination of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) content. Work Item Number: 00343057.

**CEN (European Committee for Standardization), 2011b.** EN 15414 – 3:2011 Solid recovered fuels – Determination of moisture content using the oven dry method – Part 3: Moisture in general analysis sample. Work Item Number: 00343055.

**CEN (European Committee for Standardization), 2011c.** EN 15402:2011 Solid recovered fuels – Determination of the content of volatile matter. Work Item Number: 00343048.

**CEN (European Committee for Standardization), 2011d.** EN 15403:2011 Solid recovered fuels – Determination of ash content. Work Item Number: 00343049.

**CEN (European Committee for Standardization), 2011e.** EN 15400:2011 Solid recovered fuel – Determination of calorific value. Work Item Number: 00343046.

**CEN (European Committee for Standardization), 2011f.** EN 15407:2011 Solid recovered fuel – Methods for the determination of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) content. Work Item Number: 00343057.

**CEN (European Committee for Standardization), 2011g.** EN 15410:2012 Solid recovered fuel – Methods for the determination of the content of major elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti). Work Item Number: 00343059.

**CEN (European Committee for Standardization), 2018.** EN ISO 11357-3:2018 Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization (ISO 11357 – 3:2018). Work Item Number: 00249987.

**Circular economy strategy, 2019.** European commission, Environment.  
[http://ec.europa.eu/environment/circular-economy/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/circular-economy/index_en.htm) (accessed 29 May 2019).

**Cross, M.M., 1965.** Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.* 20 (5), 417-437.

[https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90022-X)

**Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A.J., Spencer, N., Jouhara, H., 2017.** Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Therm. Sci. Eng. Prog.* 3, 171-197.

<http://doi.org/10.1016/j.tsep.2017.06.003>

**Dahlbo, H., Poliakova, V., Mylläri, V., Sahimaa, O., Anderson, R., 2018.** Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland. *Waste Manage.* 71, 52-61. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.033>

**Diaz-Silvarrey, L.S. Phan, A.N., 2016.** Kinetic study of municipal plastic waste. *Int. J. Hydrogen Energy.* 41, 16352-16364. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.202>

**Dwivedi, P., Mishra, P.K., Mondal, M.K., Srivastava, N., 2019.** Non-biodegradable polymeric waste pyrolysis for energy recovery. *Heliyon.* 5, e02198.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02198>

- Dymond, J.H., Malhotra, R., 1988.** The Tait equation: 100 years on. *Int. J. Thermophys.* 9: 941 – 951. <https://doi.org/10.1007/BF01133262>
- Ellen MacArthur Foundation, 2016.** The new plastics economy: Rethinking the future of plastics. [https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/EllenMacArthurFoundation\\_TheNewPlasticsEconomy\\_Pages.pdf](https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/EllenMacArthurFoundation_TheNewPlasticsEconomy_Pages.pdf) (accessed 29 May 2019).
- EU, 2008.** Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain directives. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj> (accessed 29 May 2019).
- EU, 2018.** Directive (EU) 2018/850 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 1999/31/EC on the landfill of waste (Text with EEA relevance). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/es/TXT/?uri=CELEX%3A32018L0850> (accessed 29 May 2019).
- European Parliamentary Research Service Blog, 2017.** Plastics in a circular economy: opportunities and challenges. <https://epthinktank.eu/2017/05/18/plastics-in-a-circular-economy-opportunities-and-challenges/> (accessed 29 May 2019).
- Faraca, G., Astrup, T., 2019.** Plastic waste from recycling centres: Characterization and evaluation of plastic recyclability. *Waste Manage.* 95, 388-398. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.038>
- Gardette, M., Thérias, S., Gardette, J.L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., 2013.** Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polym. Degrad. Stabil.* 98, 2383-2390. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017>
- Gorghiu, L.M., Jipa, S., Zaharescu, T., Setnescu, R., Mihalcea, I., 2004.** The effect of metals on thermal degradation of polyethylenes. *Polym. Degrad. Stabil.* 84, 7-11. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00265-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00265-9)
- Harris, J., Mey, I., Hajir, M., Mondeshki, M., Wolf, S.E., 2015.** Pseudomorphic transformation of amorphous calcium carbonate films follows spherulitic growth mechanisms and can give rise to crystal lattice tilting. *Crys. Eng. Comm.* 17, 6831-6837. <https://doi.org/10.1039/c5ce00441a>
- Heikkinen, J.M., Hordijk, J.C., de Jong, W., Spliethoff, H., 2004.** Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 71, 883-900. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.001>
- Hestin, M., Faninger, T., Milios, L., 2015.** Increased EU plastics recycling targets: Environmental, economic and social impact assessment. [https://www.plasticsrecyclers.eu/sites/default/files/BIO\\_Deloitte\\_PRE\\_Plastics%20Recycling%20Impact\\_Assesment\\_Final%20Report.pdf](https://www.plasticsrecyclers.eu/sites/default/files/BIO_Deloitte_PRE_Plastics%20Recycling%20Impact_Assesment_Final%20Report.pdf) (accessed 29 May 2019).



- Heydariaraghi, M., Ghorbanian, S., Hallajisani, A., Salehpour, A., 2016.** Fuel properties of the oils produced from the pyrolysis of commonly-used polymers: Effect of fractionating column. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 121, 307-317.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.010>
- Horodytska, O., Valdés, F.J., Fullana, A., 2018.** Plastic flexible films waste management. A state of art review. *Waste Manage.* 77, 413-425.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.023>
- Hospodarova, V., Singovszka, E., Stevulova, N., 2018.** Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. *Am. J. Analyt. Chem.* 9, 303-310. <https://doi.org/10.4236/ajac.2018.96023>
- Hubbe, M.A., Gill, R.A., 2016.** Fillers for papermaking: A review of their properties, usage practices, and their mechanistic role. *BioRes.* 11, 2886-2963.  
<https://doi.org/10.15376/biores.11.1.2886-2963>
- Hujuri, U., Ghoshal, A.K., Gumma, S., 2008.** Modeling pyrolysis kinetics of plastic mixtures. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 1832-1837.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.006>
- Khoo, H.H., 2019.** LCA of plastic waste recovery into recycled materials, energy and fuels in Singapore. *Resour. Conserv. Recy.* 145, 67-77.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.010>
- Kumar, S., Singh, R.K., 2011.** Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Braz. J. Chem. Eng.* 28, 659-667.  
<http://doi.org/10.1590/S0104-66322011000400011>
- Kunwar, B., Cheng, H.N., Chandrashekar, S.R., Sharma, B.K., 2016.** Plastics to fuel: A review. *Renew. Sustain Energy Rev.* 54, 421-428.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>
- Lafia-Araga, R.A., Hassan, A., Yahya, R., Rahman, N.A., Hornsby, P.R., Heidarian, J., 2012.** Thermal and mechanical properties of treated and untreated Red Balau (*Shorea dipterocarpaceae*)/LDPE composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* 31, 215-224. <https://doi.org/10.1177/0731684411433913>
- Larkin, P., 2011.** Chapter 8 – Illustrated IR and Raman spectra demonstrating important functional groups, in: Larkin, P. (Ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, pp. 135-176. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10008-4>
- Liu, C., Wang, J., He, J., 2002.** Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE. *Polymer.* 43, 3811-3818.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00201-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00201-X)
- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2017.** Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 73, 346-368.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>

**Mastellone, M. L., 2019.** A feasibility assessment of an integrated plastic waste system adopting mechanical and thermochemical conversion processes. *Resour. Conservation. Recycl.* : X. 9, 100017. <https://doi.org/10.1016/j.rcrx.2019.100017>

**Marshall, C. P., Kannangara, G. S. K., Alvarez, R., Wilson, M. A., 2005.** Characterisation of insoluble charcoal in Weipa bauxite. *Carbon.* 43, 1279-1285. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.024>

**NESTE, 2018.** Neste aiming to use waste plastic as a raw material for fuels and plastics. <https://www.neste.com/releases-and-news/circular-economy/neste-aiming-use-waste-plastic-raw-material-fuels-and-plastics> (accessed 15 April 2020).

**Oasmaa, A., Qureshi, M., S., Pihkola, H., Deviatkin, I., Mannila, J., Tenhunen, A., Minkinen, H., Pohjakallio, M., Laine-Ylijoki, J., 2020.** Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *J. Anal. Appl. Pyrol.* In Press, 104804. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104804>

**Ojeda, T., 2013.** Polymer degradation, in: *IntechOpen, Polymers and the Environment.* <http://doi.org/10.5772/51057>

**Öztaş, N. A., Yürüm, Y., 2000.** Pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal. Part 1. Effect of mineral matter. *Fuel.* 79, 1221-1227. [http://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00255-0](http://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00255-0)

**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. *Renew. Sustain Energy Rev.* 14, 233-48. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005>

**Park, K.B., Jeong, Y.S., Guzelciftci, B., Kim, J.S., 2019.** Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene. *Energy.* 166, 343-351. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.078>

**Pereira, A.P.S., Silva, M.H.P., Júnior, E.P.L., Paula, A.S., Tommasini, F.J., 2017.** Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymers concrete waste. *Mater. Res.* 20, 411-420. <http://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0734>

**Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., 1999.** Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 51, 39-55. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00007-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00007-8)

**Plastics Europe, 2018.** *Plastics –the Facts 2018.* An analysis of European plastics production, demand and waste data. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/619-plastics-facts-2018> (accessed 29 May 2019).

**Plastics Europe, 2019a.** *Plastics –the Facts 2019.* An analysis of European plastics production, demand and waste data. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/1804-plastics-facts-2019> (accessed 20 January 2020).

**Plastics Europe, 2019b.** The circular economy for plastics. A European overview. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/1899-circular-economy-plastics-european-overview> (accessed 20 January 2020).

**Ponz, L., 2009.** Metodología para la caracterización reológica de materiales termoplásticos en condiciones no convencionales para su aplicación a herramientas de simulación, Aplicación a un PEHD reciclado, Thesis (Ph.D), Universidad de Zaragoza.

**Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K., 2017.** Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manage.* 69, 24-58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>

**REPSOL, 2020.** We obtain the ISCC Plus certification for all our petrochemical complexes. <https://www.repsol.com/en/products-and-services/chemicals/news/we-obtain-the-iscc-plus-certification-for-all-our-petrochemical-complexes/index.cshtml> (accessed 15 April 2020)

**Ruj, B., Pandey, V., Jash, P., Srivastava, V.K., 2015.** Sorting of plastic waste for effective recycling. *Int. J. App. Sci. Eng. Res.* 4 (4), pp. 564-571.

**Sağm, E.U., Böke, H., Aras, N., Yalçm, Ş., 2012.** Determination of CaCO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> content in the binders of historic lime mortars. *Mater. Struct.* 45, 841-849. <https://doi.org/10.1617/s11527-011-9802-1>

**Sarker, M., Rashid, M.M., 2013.** Mixture of LDPE, PP and PS waste plastics into fuel by thermolysis process. *Int. J. Eng. Tech. Res.* 1, 1-16.

**Scott, R., Granchell, J., 2013.** Analysis of metals content in Thermo Scientific Nalgene HDPE bottles and competitors. Application Note. Thermo Scientific. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LCD/Application-Notes/ANLSPMTLHDPEBTL-0713-HDPE-Bottle-Metal.pdf>

**Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., Aroua, M.K., 2016.** A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers. Manage.* 115, 308-326. <http://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>

**Singh, R.K., Ruj, Sadhukhan, A.K., Gupta, P., 2019.** Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1. Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism. *J. Environ. Manage.* 239, 395-406. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.067>

**Wang, J., 2012.** PVT properties of polymers for injection molding, some critical issues for injection molding, in: J. Wang (Ed.), *Some critical issues for injection molding*, IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/35212>

**Wang, C.Q., Wang, H., Fu, J.G., Liu, Y.N., 2015.** Flotation separation of waste plastics for recycling – A review. *Waste Manage.* 41, 28-38. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.027>

**Waste and Resources Action Programme, 2016.** Collection and sorting of household plastic film packaging.

[http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/MST1445\\_Plastic\\_Film\\_Breifing\\_Note\\_final%20for%20web.pdf](http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/MST1445_Plastic_Film_Breifing_Note_final%20for%20web.pdf) (accessed 20 September 2019).

**Wong S.L., Ngadi N., Abdullah T.A.T., Inuwa I.M., 2017.** Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 50, 1167-1180. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.063>

**Wunderlich, B., 1990.** Appendix – ATHAS table of thermal properties of linear macromolecules, in: H.B. Jovanovich (Ed.), *Thermal Analysis*, Academic Press Inc., 1990, pp. 417-431. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-765605-2.50012-1>

**Xie, J., Jin, Y.C. 2016.** Parameter determination for the Cross rheology equation and its application to modeling non-Newtonian flows using the WC-MPS method. *Eng. Appl. Comp. Fluid.* 10, 111-129. <https://doi.org/10.1080/19942060.2015.1104267>

**Yan, J., Karlsson, A., Zou, Z., Dai, D., Edlund, U., 2020.** Contamination of heavy metals and metalloids in biomass and waste fuels: Comparative characterization and trend estimation. *Sci. Total Environ.* 700, 134382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134382>

## Tables and Figures

**Table 1.**

Standards and commercial equipment used for analyzing chemical composition, heating values, metal and halogen contents.

Parameter	Standard	Reference	Equipment
<i>Ultimate analysis</i>			
CHN/S	EN 15407:2011	<a href="#">CEN, 2011a</a>	LECO CHNS628 / (628S module)
<i>Proximate analysis</i>			
Moisture	EN 15414-3:2011	<a href="#">CEN, 2011b</a>	Memmert UFE550
Volatile matter	EN 15402:2011	<a href="#">CEN, 2011c</a>	Carbolite AAF 11/18
Ash	EN 15403:2011	<a href="#">CEN, 2011d</a>	Carbolite AAF 11/18
Fixed carbon*			
<i>Heating values</i>			
HHV	EN 15400:2011	<a href="#">CEN, 2011e</a>	Parr 6100
LHV**	EN 15407:2011	<a href="#">CEN, 2011f</a>	
<i>Metal content</i>	EN 15410:2011	<a href="#">CEN, 2011g</a>	Milestone-ETHOS One (microwave digestion) SPECTRO-GENESIS/SOP (ICP-OES)
<i>DSC analysis</i>	EN ISO 11357-3:2018	<a href="#">CEN, 2018</a>	TA Instruments Q200 DSC
<i>Halogen content</i>	EN 53087-2:2005	<a href="#">AENOR, 2005</a>	Mitsubishi TOX-100 analyser

\*By difference

\*\* By calculation from HHV and hydrogen content

*Capítulo 2: Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the implementation of circular economy strategies*

**Table 2.**

Results of ultimate analysis (wt. %; dry basis), H/C ratio (molar basis), ash (wt. %, dry basis), proximate analysis (wt. %; as received) and heating values (kJ/kg; dry basis).

	Manual Sorting						Autom. sorting	Pretreatment		Industrial
	Colour film	Colour film	Colour film	Colour film	White film	White film	Colour film	Colour film	White film	Recycled film
	winter	spring	summer	autumn	winter	summer	winter	granules	granules	granules
	CF-W	CF-SP	CF-S	CF-A	WF-W	WF-S	ACF-W	CG	WG	IG
<i>Ultimate analysis</i>										
C	72.7	77.4	69.3	71.8	80.9	81.8	70.7	80.4	84.3	82.8
H	12.3	12.6	11.1	11.4	13.8	13.2	11.1	13.5	14.3	13.9
N	2.4	0.4	0.3	0.4	0.1	0.1	0.6	0.1	0.0	0.0
S	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
O*	0.6	0.8	6.0	6.1	2.6	0.1	11.8	0.5	0.3	0.2
<i>H/C ratio</i>	2.03	1.95	1.92	1.91	2.05	1.94	1.88	2.01	2.03	2.01
<i>Ash</i>	11.7	8.7	13.1	10.1	2.4	4.7	5.5	5.4	1.0	3.0
<i>Proximate analysis</i>										
Ash	9.8	7.7	11.2	8.8	2.3	4.6	5.0	5.4	1.0	1.0
Moisture content	15.9	11.0	14.8	13.1	3.0	3.0	9.3	0.1	0.1	0.2
Volatile matter	74.2	81.2	73.4	77.2	94.1	92.3	82.4	94.4	98.8	97.5
Fixed carbon	0.1	0.1	0.6	0.9	0.6	0.1	3.3	0.1	0.1	1.3
<i>Heating Values</i>										
HHV	41127	42394	36366	37775	43727	44684	37541	43581	45947	44860
LHV	38519	39718	34080	35430	40885	41863	35262	40801	43167	41996

\* By difference

*Capítulo 2: Characterization of post-consumer plastic film waste from mixed MSW in Spain: A key point for the implementation of circular economy strategies*

**Table 3.**

Results of metal content (mg·kg<sup>-1</sup>).

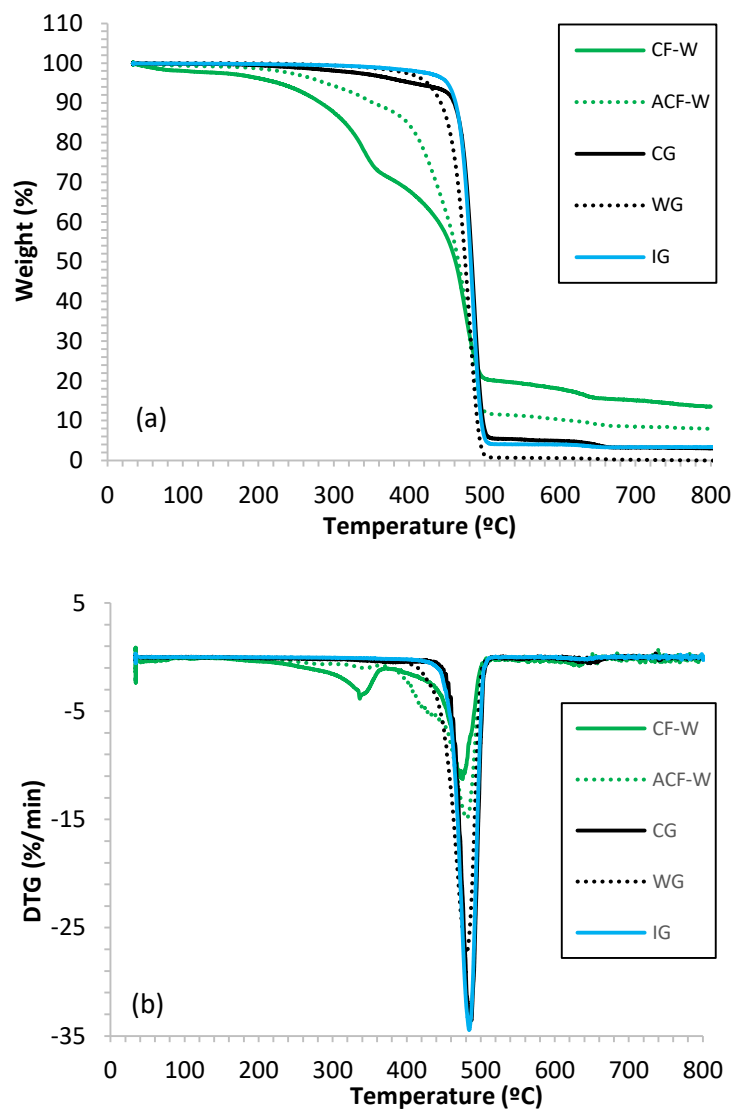
	Manual Sorting						Autom. sorting	Pretreatment		Industrial
	Colour film	Colour film	Colour film	Colour film	White film	White film	Colour film	Colour film	White film	Recycled film
	winter	spring	summer	autumn	winter	summer	winter	granules	granules	granules
	CF-W	CF-SP	CF-S	CF-A	WF-W	WF-S	ACF-W	CG	WG	IG
Ag	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8
Al	2093	1093	1539	1858	669	543	2340	190	205	571
As	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
B	17	< 4	< 4	9	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Ba	115	145	102	96	33	17	53	30	8	36
Bi	6	< 0.6	237	< 0.6	< 0.6	115	< 0.6	-	-	< 0.6
Ca	38856	20597	31568	31081	6088	4740	13583	13236	1300	9464
Cd	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
Cr	14	< 0.8	15	68	22	8	12	8	7	6
Cu	52	38	24	108	40	< 0.3	22	19	4	170
Fe	1352	2378	-	1760	97	-	1848	187	< 10	162
Ga	< 9	15	41	28	< 9	72	< 9	-	-	11
Hg	-	< 0.2	153	< 0.2	< 0.2	93	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.1
K	2326	1089	917	1773	520	491	688	< 208	< 208	< 208
Li	< 4	< 4	< 4	5	7	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Mg	1428	618	824	926	466	< 422	439	< 422	< 422	< 422
Mn	73	32	9	25	11	< 4	11	< 4	10	-
Mo	< 4	< 4	< 4	8	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	-
Na	1697	1223	1317	2481	691	426	1839	< 185	< 185	< 185
Ni	< 4	20	< 4	26	6	< 4	< 4	< 4	< 4	33
P	914	658	1661	550	202	1986	221	13	29	106
Pb	31	236	< 4	429	5	< 4	< 4	19	< 4	16
Sb	< 10	< 10	< 10	29	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Se	< 9	< 9	-	29	< 9	-	< 9	-	-	< 9
Si	< 214	356	1622	484	< 214	1024	< 214	< 214	< 214	380
Sn	23	< 0.8	295	14	2	35	6	9	5	< 0.8
Sr	106	24	19	34	12	7	14	9	< 4	< 4
Ti	1796	495	1605	793	45	812	222	< 4	< 4	427
V	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	-
Zn	399	265	87	201	86	60	139	93	37	< 0.1
Total (%)	5.2	2.9	4.2	4.3	1.9	1.1	2.2	1.5	0.3	1.2

**Table 4.**

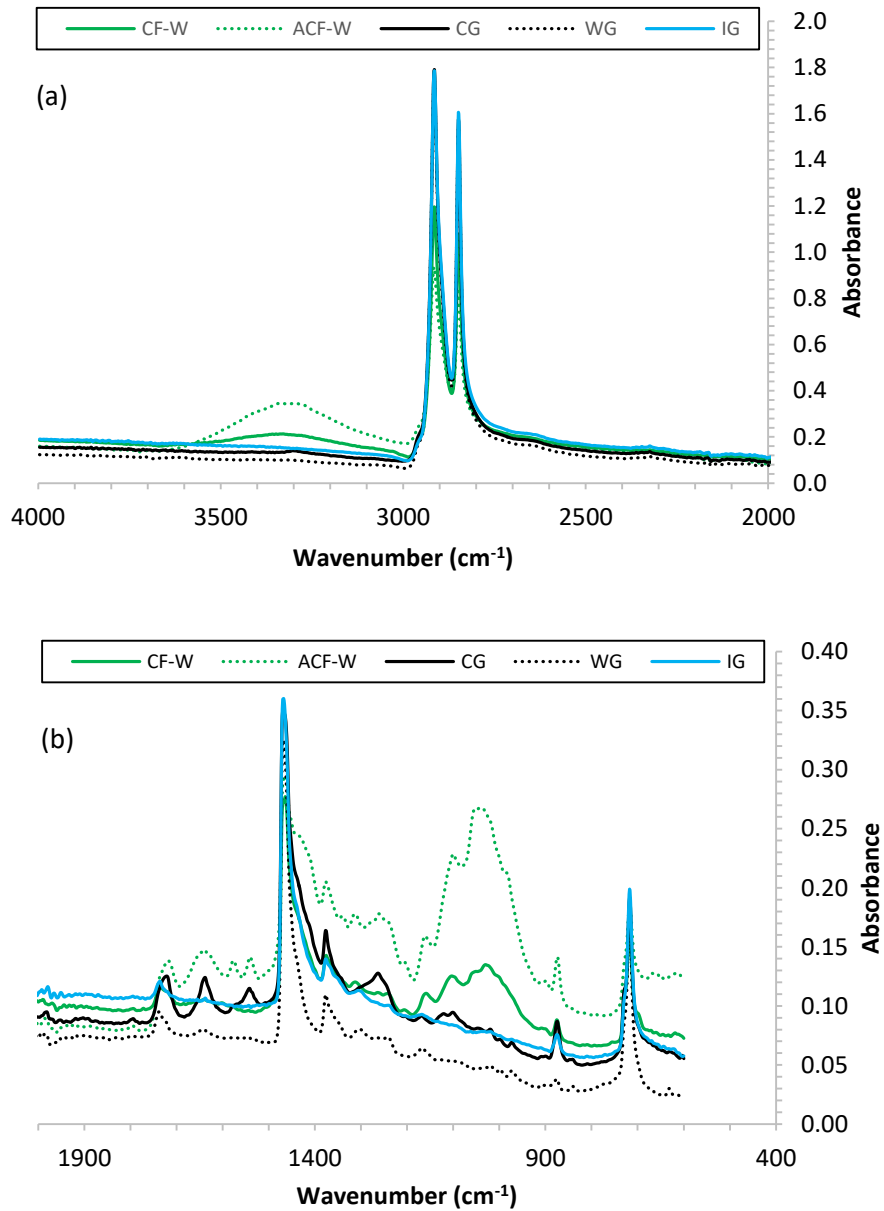
Summary of the TGA/DTG results (Fig. 1) of post-consumer plastic film waste (manual sorting CF-W; automated sorting ACF-W; granules: CG, WG, IG).

	T5 (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T80 (°C)	Tmax (°C)	Char content at 800 °C (wt. %)
CF-W	226	283	461	518	476	13.5
ACF-W	289	352	465	488	480	8
CG	404	459	483	493	486	3.5
WG	424	442	474	486	477	-
IG	451	462	482	491	485	3.5

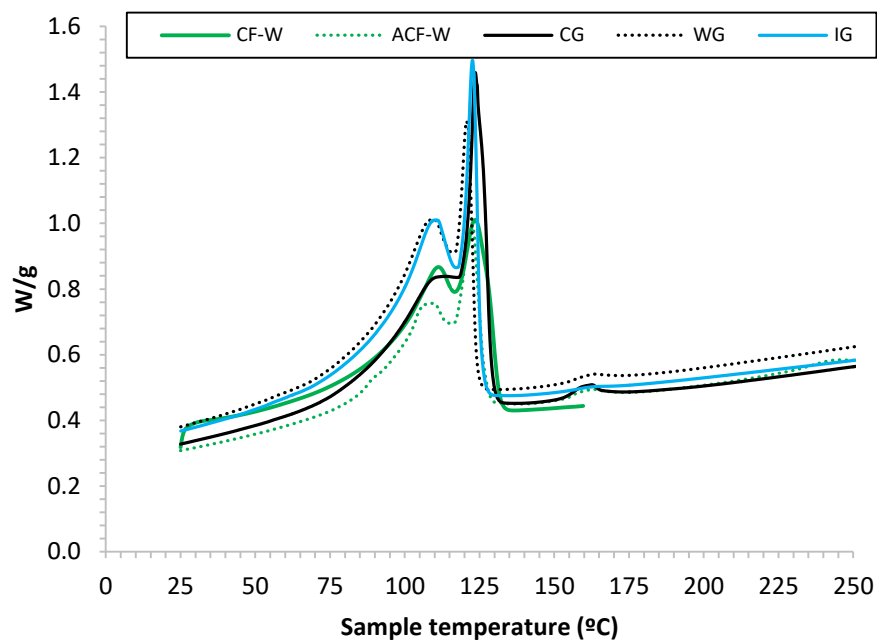




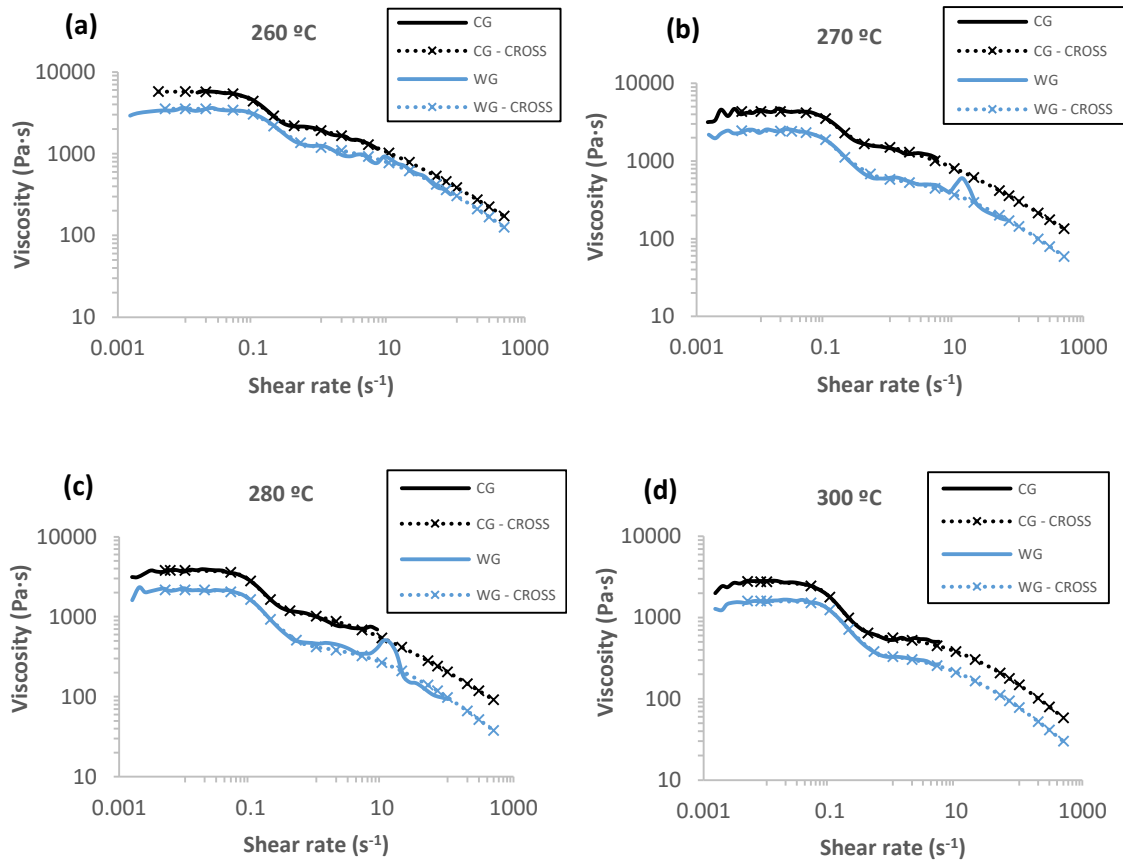
**Fig. 1.** TGA-DTG curves obtained in nitrogen flow at  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  for post-consumer plastic film waste samples (manual sorting CF-W; automated sorting ACF-W; granules: CG, WG, IG). a) TGA curves; b) DTG curves.



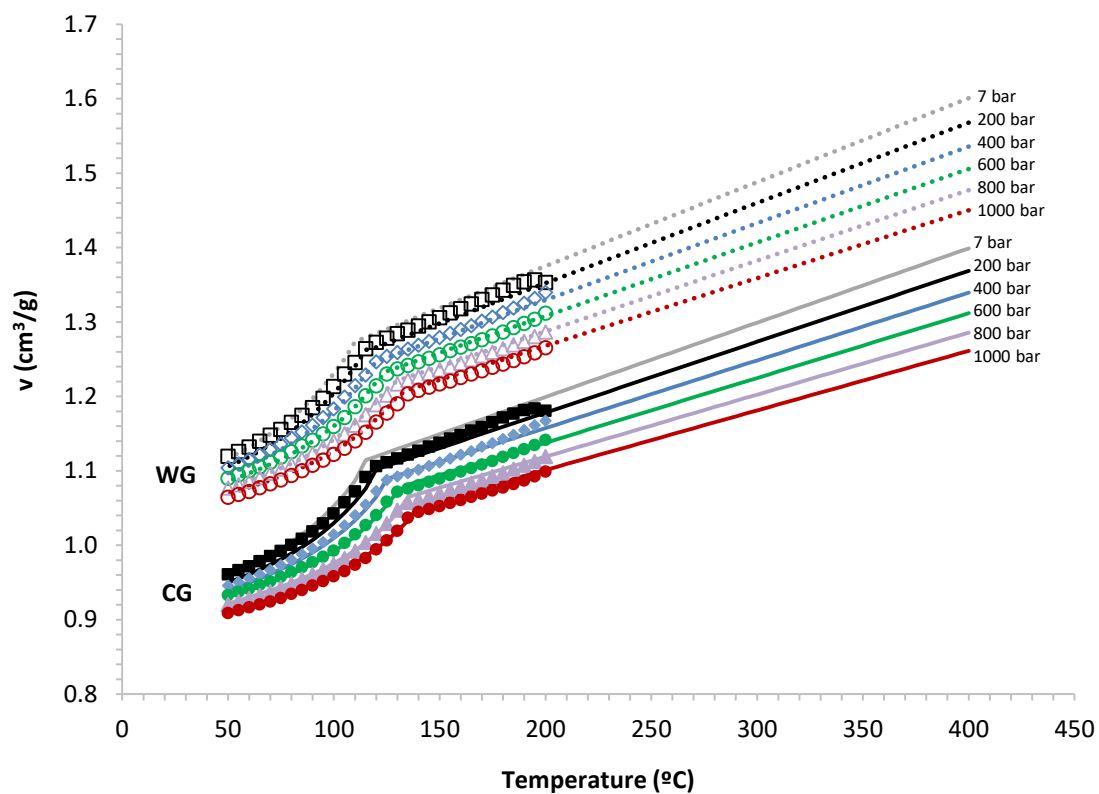
**Fig. 2.** FT-IR spectra of post-consumer plastic film waste samples (manual sorting CF-W; automated sorting ACF-W; granules: CG, WG, IG) in the wavenumber range of a) 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  and b) 2000-400  $\text{cm}^{-1}$ .



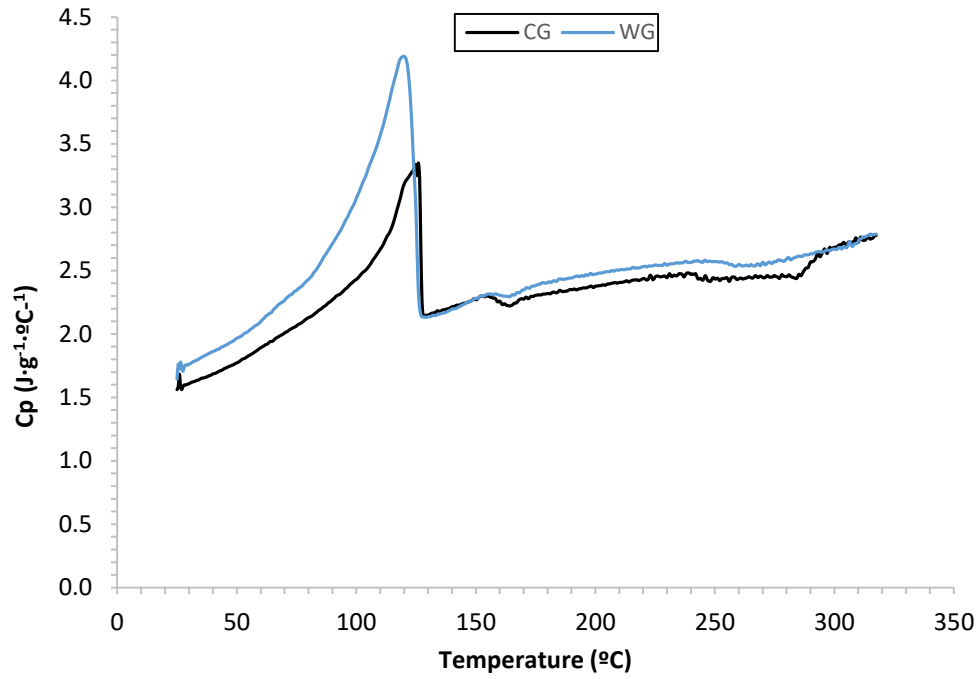
**Fig. 3.** DSC scans of post-consumer plastic film waste samples (manual sorting CF-W; automated sorting ACF-W; granules: CG, WG, IG).



**Fig. 4.** Comparison of viscosity curves (solid lines) with Cross model fitting results (dotted lines with markers) of CG (colour film granules) and WG (white film granules) samples at different temperatures: (a) 260 °C; (b) 270 °C; (c) 280 °C; (d) 300 °C.



**Fig. 5.** PVT diagrams (markers) with IKV model fitting results (solid and dotted lines) for CG (colour film granules) and WG (white film granules).



**Fig. 6.** Evolution of the specific heat capacity (Cp) as a function of temperature in the range of 25-320 °C for CG (colour film granules) and WG (white film granules).

## **Supporting Information**

### **Supporting Information – Description of experimental methods**

#### **Ultimate analysis**

The ultimate analysis allows to determine the elemental composition of samples. Total carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur contents were determined by means of a *LECO CHN628* instrument with a sulphur add-on module (*628S module*). CHN/S analysis was made under the standard EN 15407:2011. Samples were introduced to a furnace operated at 1050 °C with pure oxygen to ensure the complete combustion. Combustion gases were swept from the furnace and passed through a thermo-electric cooler allowing efficient moisture removal. Helium carrier gas was utilized to sweep the aliquot gas through two independent IR cells for C and H determination. A thermal conductivity detector was used for nitrogen measurement. The sulphur content was specifically determined by infrared detector from the 628S module.

#### **Proximate analysis**

The proximate analysis includes the determination of the moisture content, volatile matter, ash content and fixed carbon. For the determination of moisture content, the standard EN 15414-3:2011 was followed. The moisture percentage was calculated as the difference between the mass weighted before and after drying plastic waste samples to constant weight in an oven (*Memmert UFE550*) at a temperature of 105 °C. The content of volatile matter was determined using the standard EN 15402:2011. The same samples that were used to determine moisture content were placed in sealed, fused silica crucibles, weighed and heated in a muffle furnace (*Carbolite AAF 11/18*) for 7 min at a

temperature of 900 °C. Volatile matter was calculated as the difference between the percentages of total weight loss and moisture content. The standard EN 15403:2011 was followed for the determination of ash content. The sample was heated in air atmosphere up to a temperature of 550 °C under rigidly controlled conditions of time, sample mass and equipment specifications. The ash content was determined by calculation from the mass of the remaining residue after heating. Fixed carbon percentage was obtained by subtracting from 100 the sum of percentages of moisture, ash and volatile matter.

### **Analysis of heating values**

Higher Heating Value (HHV; Gross Calorific Value) on a dry basis was determined in accordance with the standard EN 15400:2011, using a *Parr 6100* compensated jacket calorimeter with removable oxygen bomb. The device was calibrated with certified benzoic acid. Lower Heating Value (LHV; Net Calorific Value) was determined by calculation from HHV and hydrogen content according to EN 15407:2011.

### **Metal determination**

The determination of the metal content was conducted in accordance with the standard EN 15410:2012. A microwave oven (*Milestone-ETHOS One*) was employed for the digestion of samples in two stages: 1) digestion at maximum power (1500 W) for 5 min with sulphuric acid (3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96 %); 2) digestion at 200 °C for 15 min using a mixture of nitric acid (7 mL HNO<sub>3</sub> 65 %) and hydrogen peroxide (1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 33 %). The elemental quantification was carried out by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) using a *SPECTRO-GENESIS* instrument equipped with radial plasma observation (*SOP*) of high precision.



### **Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis**

Temperatures and enthalpies of melting were determined by DSC according to the standard EN 11357-3:2018, using a power compensation *TA Instruments Q2000* DSC. The sample and aluminium reference pans were heated by two independent furnaces embedded in a temperature-controlled heat sink. The temperature program used includes the following stages: i) first heating cycle from 23 to 300 °C at 10 °C·min<sup>-1</sup>; ii) isotherm at 300 °C for 5 min; iii) cooling cycle at 10 °C·min<sup>-1</sup> until 90 °C; and iv) second heating cycle from 90 to 300 °C at 10 °C·min<sup>-1</sup>. Melting temperature peak and enthalpy of the melting temperature peak were determined in the second heating scanning.

### **Determination of halogen content**

Halogen content was determined by oxidative pyrolysis of samples and coulometry detection in accordance with the standard EN 53087-2:2005, using a *Mitsubishi TOX-100* analyser. Halogen content expressed as chlorine was obtained from the electrical energy needed to generate the silver which is further consumed by reaction with halogens.

**Supporting Information – Table 1.**

Plastic waste samples and analysis.

Technique	Manual Sorting						Autom. sorting	Pretreatment		Industrial
	Colour film	Colour film	Colour film	Colour film	White film	White film	Colour film	Colour film	White film	Recycled film
	winter	spring	summer	autumn	winter	summer	winter	granules	granules	granules
	CF-W	CF-SP	CF-S	CF-A	WF-W	WF-S	ACF-W	CG	WG	IG
Ultimate analysis	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Proximate analysis	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Heating values	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Metal content	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
TGA-DTG	√						√	√	√	√
FTIR	√						√	√	√	√
DSC	√						√	√	√	√
Viscosity								√	√	
PVT diagram								√	√	
Heat capacity								√	√	
Chlorine								√	√	
Sulphur								√	√	

**Supporting Information – Table 2.**

Metal content in a variety of plastic materials (mg·kg<sup>-1</sup>).

	Black bag <sup>1</sup>	Grey bag <sup>1</sup>	Blue Bag <sup>1</sup>	Green bag <sup>1</sup>	Green bag OF <sup>1</sup>	Frozen bag <sup>2</sup>	Bread bag <sup>2</sup>	LDPE <sup>3</sup>	PE <sup>4</sup> ERM EC681k	PP <sup>3</sup>	PP <sup>4</sup>	PE/PP <sup>5</sup>	HDPE bottle <sup>6</sup>
Ag								< 0.1		< 0.1			
Al						12	8.5	197		< 0.1			9457
As						-	-		29		-	< 1	
Ba						2	1.8	< 1.0		< 0.1		30	
Bi						-	-						
Ca								963		30.5			93,308
Cd	0.3	0.3	0.3	0.5	< 0.3	0.2	0.2		137		94	< 0.4	< LD
Cr	22	47	109	1	346			< 1	100	< 0.1	895	23	3
Cu	23	31	523	111	213			< 1		< 0.1		31	
Fe	167	81	140	710	81			6		3.9			258
Ga						-	-						
Hg												< 0.9	< LD
K								35		< 0.1			
Li								< 1		< 0.1			
Mg						104	145	25		2.8			8454
Mn	3	4	4	11	1.1	< 0.1	< 0.1						
Mo								< 1		< 0.1		2	
Na								45		5966			218
Ni	10	11	10	5	1			< 1		< 0.1		< 1	< LD
P								27		< 0.1			20,251
Pb	125	226	512	9	4027		< 0.1	< 1	98	< 0.1	949	160	1
Sb								< 1	99	< 0.1	-	< 0.1	< LD
Se													
Si								90		5.3			10,050
Sn									86		-		< LD
Sr													
Ti								3		< 0.1			1544
V								< 1		< 0.1			
Zn	187	21	138	4	33			3	1250	< 0.1	-	449	110

1. **Huerta, O, López, M., Pijoan, J., Soliva, M., 2005.** Contenido en metales de diferentes bolsas de plástico.

Escuela Superior de Agricultura de Barcelona (ESAB-UPC).

[http://residus.gencat.cat/web/content/home/ambits\\_dactuacio/recollida\\_selectiva/residus\\_municipals/materia\\_org\\_anica\\_form\\_-\\_fv/jornades\\_estudis\\_i\\_enllacos/metalls\\_bosses\\_es.pdf](http://residus.gencat.cat/web/content/home/ambits_dactuacio/recollida_selectiva/residus_municipals/materia_org_anica_form_-_fv/jornades_estudis_i_enllacos/metalls_bosses_es.pdf)

2. **Storrustløyken, L., 2007.** Determination of trace metals in transparent polyethylene films by ICPMS, and its application in forensic chemistry. Master Thesis. Department of Chemistry. Faculty of Mathematics and Natural Sciences. University of Oslo.  
[https://www.duo.uio.no/bitstream/handle/10852/12810/MasterThesis\\_Linda\\_Storrustløyken.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://www.duo.uio.no/bitstream/handle/10852/12810/MasterThesis_Linda_Storrustløyken.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
3. **Sarker, M., Rashid, M.M., 2013.** Mixture of LDPE, PP and PS waste plastics into fuel by thermolysis process. Int. J. Eng. Tech. Res. 1, 1-16.
4. **Lehtimäki, E., Väisänen, A., 2017.** Determination of metal concentrations in certified plastic reference materials after small-size autoclave and microwave-assisted digestion followed with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Spectrochim. Acta B. 127, 64-69. <http://doi.org/10.1016/j.sab.2016.11.011>
5. **Skrzydłewska, E., Balcerzak, M., 2004.** Multi-elemental analysis of non-food packaging materials by inductively coupled plasma-time of flight-mass spectrometry. Talanta 62, 937-944.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.018>
6. **Scott, R., Granchell, J., 2013.** Analysis of metals content in Thermo Scientific Nalgene HDPE bottles and competitors. Application Note. Thermo Scientific. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LCD/Application-Notes/ANLSPMTLHDPEBTL-0713-HDPE-Bottle-Metal.pdf>

**Supporting Information – Table 3.**

Cross model parameters of the CG (Colour Granules) sample.

CG					
T (°C)	Shear rate (s <sup>-1</sup> )	$\eta_0$ (Pa·s)	$\eta_\infty$ (Pa·s)	k (s)	m
260	$\leq 0.01$	5743			
	0.01 – 0.4	5743	1992	7.891	2.516
	0.4 - 500	2920	0.00117	0.309	0.550
270	$\leq 0.02$	4361			
	0.02 – 0.5	4361	1524	7.165	2.727
	0.5 - 500	2300	0.00117	0.309	0.550
280	$\leq 0.01$	3793			
	0.01 – 0.5	3793	1086	8.202	2.739
	0.5 - 500	1550	0.00117	0.309	0.550
300	$\leq 0.01$	2781			
	0.01 – 0.5	2781	537	9.056	2.292
	0.5 - 500	650	0.00123	0.06	0.68

**Supporting Information – Table 4.**

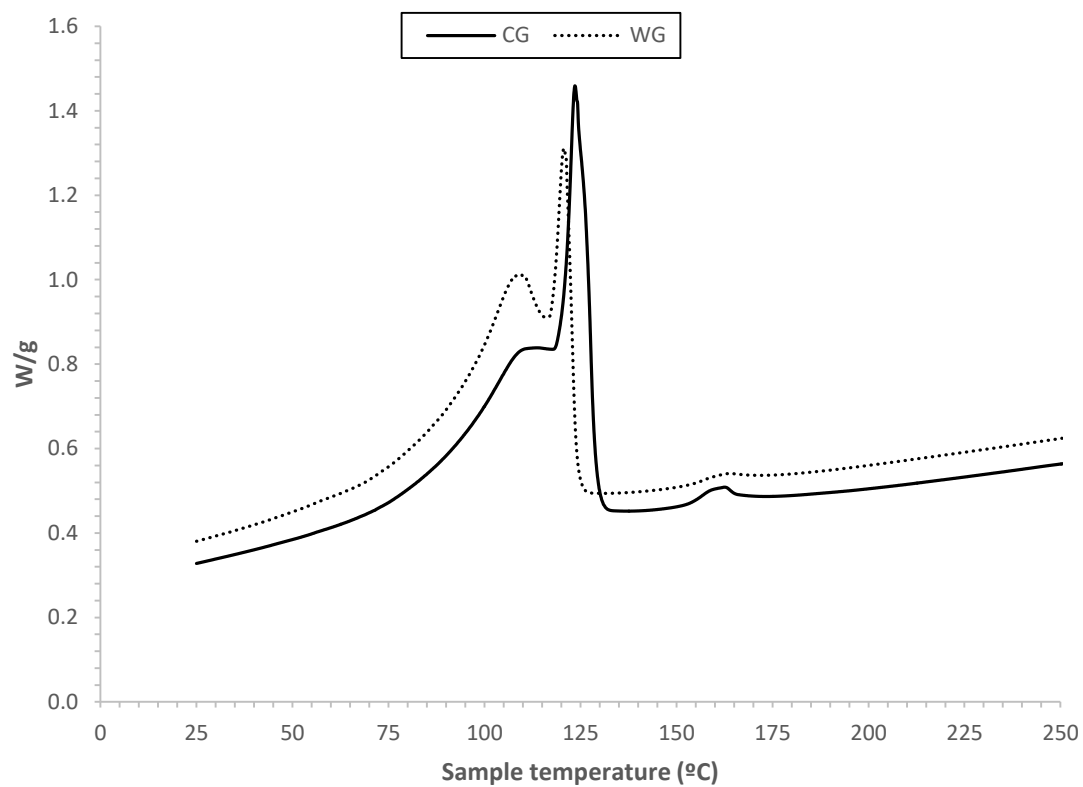
Cross model parameters of the WG (White Granules) sample.

WG					
T (°C)	Shear rate (s <sup>-1</sup> )	$\eta_0$ (Pa·s)	$\eta_\infty$ (Pa·s)	k (s)	m
260	$\leq 0.01$	3354			
	0.01 – 0.5	3354	1141	5.462	2.541
	0.5 - 500	1392	0.00123	0.077	0.639
270	$\leq 0.02$	2454			
	0.02 – 0.5	2454	619.9	7.272	2.583
	0.5 - 500	700	0.00123	0.083	0.639
280	$\leq 0.01$	2163			
	0.01 – 0.5	2163	444	7.246	2.558
	0.5 - 500	490	0.00123	0.077	0.68
300	$\leq 0.01$	1604			
	0.01 – 0.5	1604	328	6.913	2.525
	0.5 - 500	390	0.00123	0.077	0.68

**Supporting Information – Table 5.**

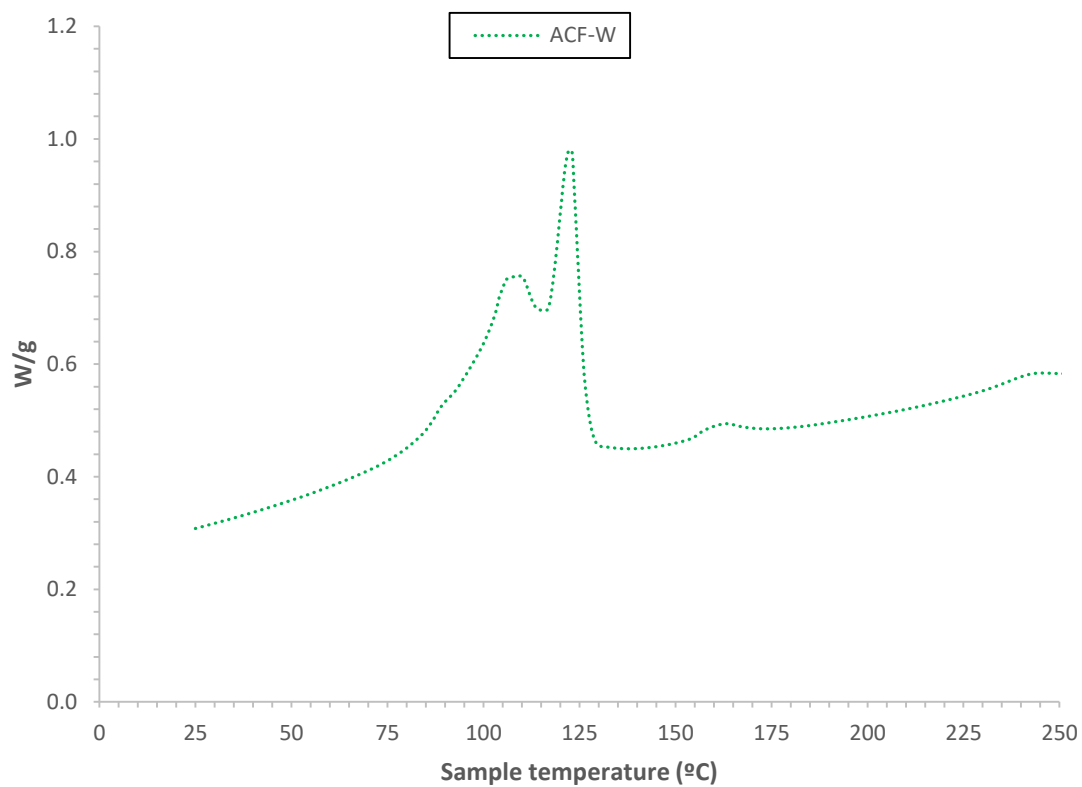
IKV model parameters of the CG (Colour Granules) and WG (White Granules) samples.

IKV model		CG	WG
Melting range	k1 (bar·cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	15990	19459
	k2 (bar·cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	3.9996	4.6911
	k3 (bar)	3998.6	4152
	k4 (bar)	15990	16921
Solid range	k1 (bar·cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	25569	44200
	k2 (bar·cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	2.9803	2.09
	k3 (bar)	3915.4	2450.4
	k4 (bar)	28087	41800
	k5 (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.0022242	0.0032924
	k6 (°C <sup>-1</sup> )	0.034021	0.032952
	k7 (bar <sup>-1</sup> )	0.0011121	0.00098717
Transition	k8 (°C <sup>-1</sup> )	114.98	109.98
	k9 (°C·bar <sup>-1</sup> )	0.025023	0.025823

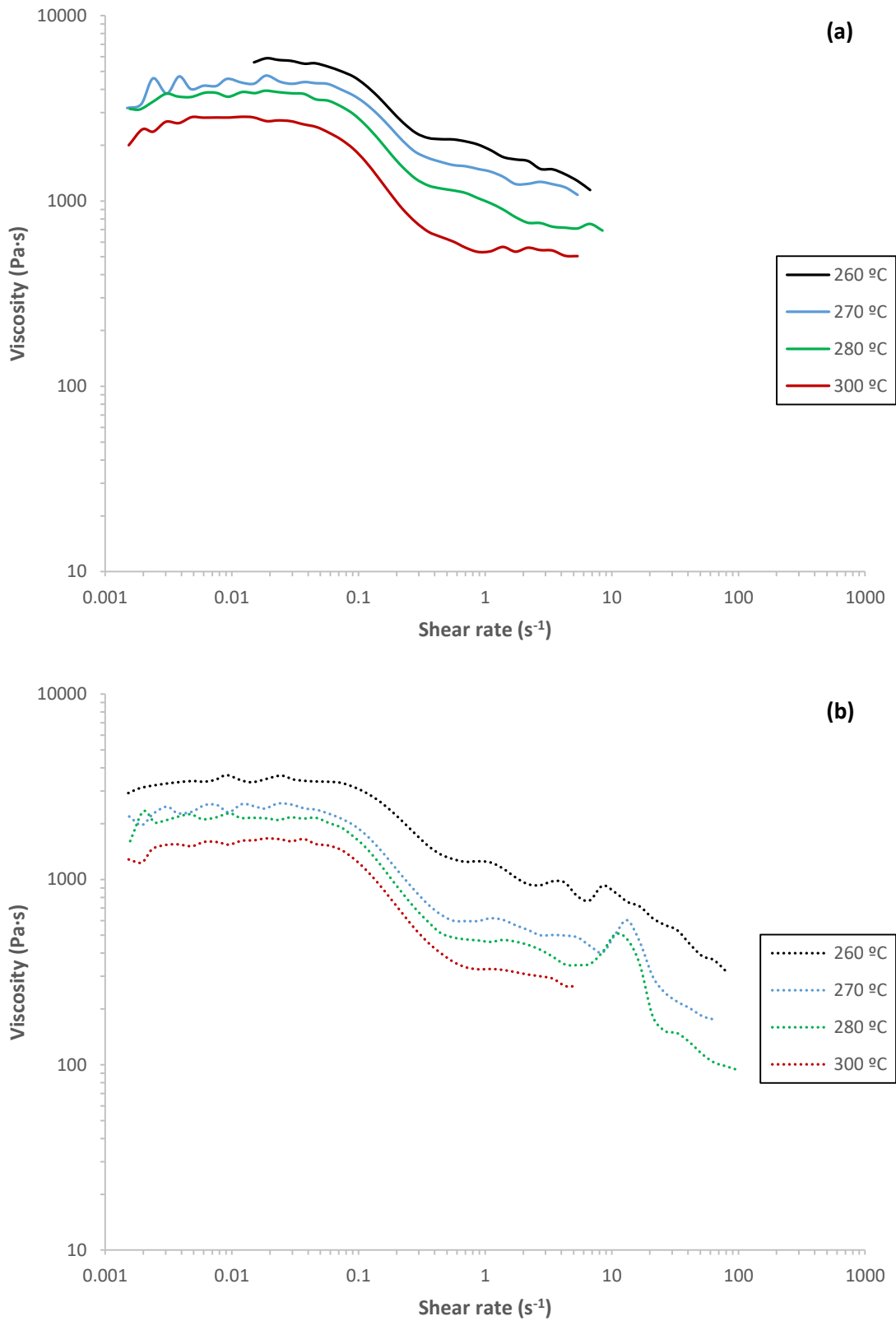


**Supporting Information – Fig. 1.** DSC scans of post-consumer plastic film waste granules (CG and WG).





**Supporting Information – Fig. 2.** DSC scan of post-consumer plastic film waste samples from automated sorted (ACF-W).



**Supporting Information – Fig. 3.** Viscosity curves at different temperatures of granules obtained from post-consumer plastic waste: (a) CG – Colour Granules; (b) WG – White Granules.

## **Capítulo 3**

### **Instalación experimental: Puesta en marcha y operación**



### 3.1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

La planta piloto de craqueo térmico de residuos plásticos construida por URBASER, S.A. está ubicada en las instalaciones del Complejo de Tratamiento de Residuos Urbanos de la ciudad de Zaragoza (CTRUZ) y tiene una capacidad de procesamiento de aproximadamente 80 kg/h (Figuras 3.1 y 3.2).

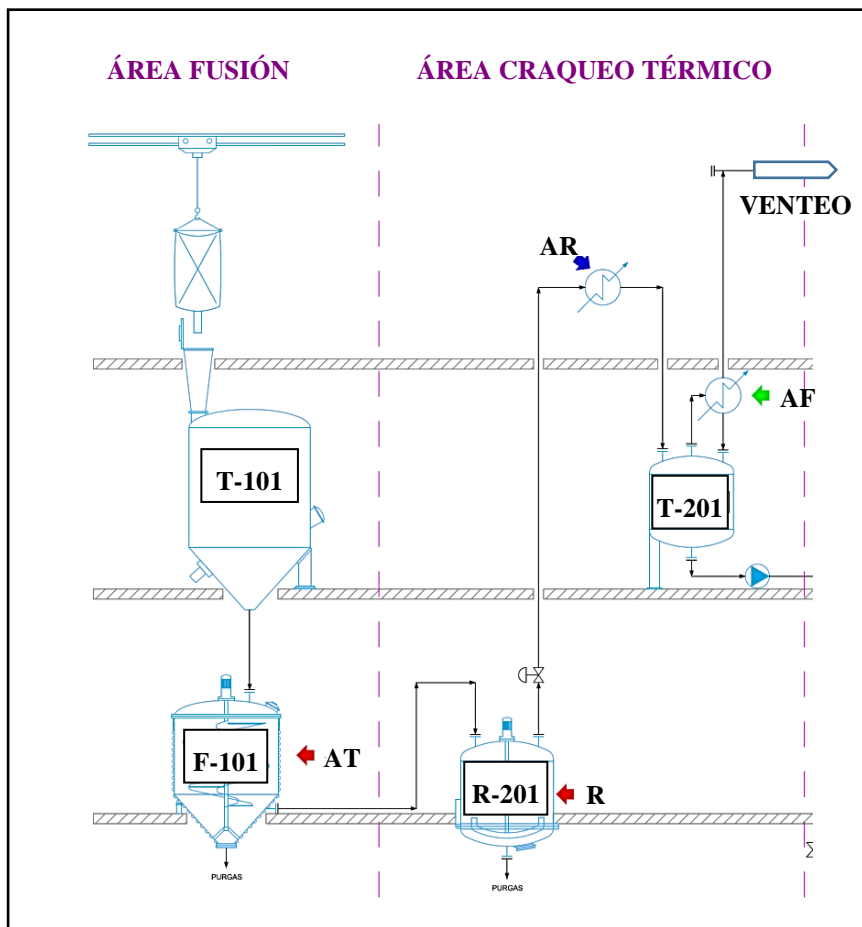


**Figura 3.1.** Vista frontal de la planta piloto de valorización de residuos plásticos.



**Figura 3.2.** Vista posterior de la planta piloto de valorización de residuos plásticos.

A continuación se describen las etapas del proceso de valorización de residuos plásticos de la planta piloto (Figura 3.3):



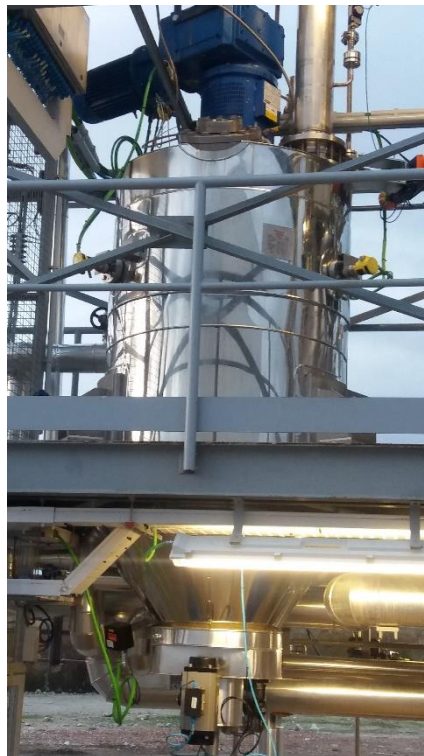
**Figura 3.3.** Esquema general del proceso termoquímico de valorización de residuos plásticos.  
T-101: Tolva; F-101: Fusor; R-201: Reactor de craqueo térmico; T-201: Tanque pulmón de craqueo térmico; AT: Aceite térmico; AR: Agua de refrigeración 5 °C; AF: Agua de refrigeración 10 °C; R: Resistencias eléctricas.

### Fusión y homogenización de los residuos plásticos

En esta etapa se cargan los residuos plásticos (principalmente polietileno de baja densidad) almacenados en big-bags de 1 m<sup>3</sup> con un polipasto en la tolva (T-101) por una boca de hombre colocada en la parte superior de la tolva (Figura 3.4). Una vez que la tolva está cargada y el fusor (F-101) se ha inertizado con nitrógeno mediante ciclos de presión (Figura 3.5), se procede a realizar la carga del fusor a través de un sistema estanco que comprende dos válvulas de tajadera colocadas en serie (Figura 3.6).



**Figura 3.4.** Tolva de alimentación (T-101) de la planta piloto de valorización de plásticos.



**Figura 3.5.** Fusor (F-101) de la planta piloto de valorización de plásticos.



**Figura 3.6.** Sistema de doble válvula de guillotina para realizar la carga del fusor (F-101) desde la tolva (T-101).

Cuando el fusor (F-101) se encuentra completamente cargado, se aplica calor y agitación a la mezcla de plásticos post-consumo para conseguir fundir y homogeneizar el material. La fusión de los residuos plásticos se consigue mediante un circuito secundario de aceite térmico que circula a 350 °C en la media caña del equipo. Una vez que el plástico se encuentra totalmente fundido, se procede a la descarga lateral del fusor hacia el reactor de craqueo térmico (R-201). Teniendo en cuenta que la posición de salida del plástico fundido es lateral, el plástico del fondo del fusor que queda sin trasvasar después de concluir cada prueba se descarga por la parte inferior del equipo a bidones para su gestión (Figura 3.7).



**Figura 3.7.** Descarga de plástico fundido a bidón por la parte inferior del fusor.



### Craqueo térmico

La etapa de craqueo térmico se realiza en un reactor de mezcla perfecta agitado (R-201) al que se alimenta el flujo de residuos plásticos fundidos procedente del fusor (F-101). El reactor de craqueo térmico (Figura 3.8) opera en continuo con un intervalo de temperaturas de 400 a 450 °C y presiones de 3 – 6 barg. Para alcanzar la temperatura de operación, se utilizan paneles calefactores de resistencias eléctricas que rodean el equipo (incluido el fondo del mismo). En cada operación el nivel del reactor se mantiene constante de manera que cuando se alcanza el estado estacionario se presenta la siguiente situación:



**Figura 3.8.** Reactor de craqueo térmico (R-201) de la planta piloto de valorización de plásticos.

- El nivel del reactor se mantiene en torno al 60 % del volumen del equipo con un material constituido por polietileno parcialmente craqueado. Se trata de una mezcla de oligómeros con cadenas de hidrocarburos relativamente largas que a la temperatura de trabajo es completamente líquida, presentando una viscosidad no muy diferente a la del agua.
- Los hidrocarburos ya craqueados cuyas cadenas son suficientemente cortas para presentar una fase gas a la temperatura de trabajo van abandonando el reactor de craqueo mediante una válvula de control (PID) que regula la presión.
- Para mantener el nivel del reactor constante, a medida que los hidrocarburos en fase gas salen del reactor, se introduce plástico fundido procedente del fusor.

De este modo, de la etapa de craqueo térmico se obtiene un corriente de hidrocarburos de composición variada (volátiles: gases permanentes + líquidos de pirólisis). Esta mezcla se condensa rápidamente en una secuencia de dos etapas (intercambiadores de carcasa y tubos) antes de ser almacenada en un tanque pulmón (T-201) (Figura 3.9) provisto de un sistema de calefactado eléctrico para evitar la congelación de las parafinas más pesadas presentes en los líquidos de pirólisis. La primera etapa de condensación se realiza con el

condensador principal con agua de refrigeración a 5 °C. Los hidrocarburos no condensados en esta etapa se condensan con el condensador secundario con agua de refrigeración a 10 °C. Los hidrocarburos más ligeros, que no hayan condensado (gases permanentes), son venteados fuera de la instalación.



**Figura 3.9.** Tanque pulmón (T-201) en el que se recogen los líquidos de pirólisis condensados.

Al finalizar cada ensayo, la mezcla remanente de oligómeros del interior del reactor se enfría en atmósfera inerte hasta alcanzar una temperatura por debajo de la temperatura de autoignición, se descarga por la parte inferior del equipo y se enfría rápidamente por debajo de la temperatura de inflamación.

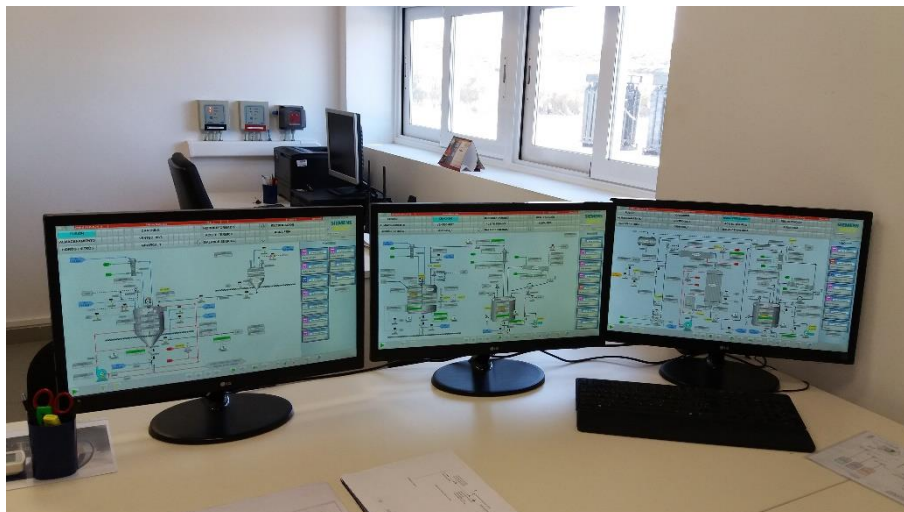
#### Servicios auxiliares

Para llevar a cabo el proceso con garantías la planta piloto también dispone de los siguientes servicios auxiliares:

- Circuito de aceite térmico a 400 °C.
- Agua de refrigeración del grupo de frío principal a 5 °C.
- Agua de refrigeración del grupo de frío secundario a 10 °C.
- Nitrógeno comprimido en botellas (2 bloques de 23 botellas). La planta dispone de diferentes niveles de presión de nitrógeno mediante el uso de válvulas reductoras de presión.
- Aire comprimido para el funcionamiento de válvulas y bombas neumáticas.

Además de los servicios auxiliares, existen 83 válvulas manuales, 22 válvulas automáticas ON – OFF, 9 válvulas de seguridad y 2 válvulas de control. La instalación experimental lleva asociada una gran cantidad de instrumentación para poder obtener toda la información clave para el desarrollo y validación de la tecnología. En este sentido, hay que destacar que existen 59 señales analógicas (asociadas a sensores de presión, nivel, caudal y temperatura) y 10 señales digitales (asociadas principalmente a detectores de máxima).

Para controlar un sistema tan complejo la planta cuenta con un Controlador Lógico Programable (PLC) modelo S7 1500 (SIEMENS) y un sistema de Supervisión, Control y Adquisición de Datos (SCADA) mediante el cual se pueden manejar desde una sala de control la mayoría de los equipos, válvulas y sistemas auxiliares de la instalación (Figura 3.10).



**Figura 3.10.** Pantallas SCADA ubicadas en la sala de control de la planta piloto de valorización de plásticos.

### Destilación

Para separar los hidrocarburos líquidos obtenidos en la etapa de craqueo térmico en las fracciones de interés, gasolina y diésel, se cuenta con un equipo de destilación suministrado por MTB de la casa comercial PILODIST – modelo 104 (Figura 3.11). El equipo incluye un matraz de acero inoxidable de 35 L rodeado por resistencias y un sistema de agitación en su interior para garantizar la evaporación progresiva de los hidrocarburos. También está equipado con accesorios que permiten trabajar a vacío. La columna de destilación de tamaño DN 80 está empaquetada con una malla mediante la cual se puede conseguir una eficiencia en la separación de entre 20 y 40 platos teóricos dependiendo de las condiciones de destilación. Todos los parámetros de destilación como la temperatura, el reflujo, el vacío o la velocidad de calentamiento se controlan con el software proporcionado por el fabricante de equipo.



**Figura 3.11.** Equipo de destilación PILODIST – modelo 104.

El correcto funcionamiento y los resultados obtenidos con este sistema experimental han permitido llevar a cabo y solicitar una patente titulada “Procedimiento para convertir residuos plásticos en productos líquidos útiles en la industria petroquímica”. Esta patente está siendo valorada actualmente por la Oficina Española de Patentes y Marcas y se le ha asignado el número de referencia ES 2759939 A1.

## **3.2. DISEÑO DEL PLAN DE PRUEBAS Y PUESTA EN MARCHA DE LA INSTALACIÓN**

### **3.2.1. Diseño del plan de pruebas**

Una vez finalizada la construcción y el montaje de la instalación experimental se diseñó un plan de pruebas para llevar a cabo las diferentes actividades de puesta en marcha y operación de la planta de valorización de residuos plásticos. Este plan se divide fundamentalmente en dos partes, la primera para la puesta en marcha de la instalación y la segunda para la fase de operación.

La puesta en marcha comprende:

- Definición de protocolos: Definición de protocolos de puesta en marcha de la instalación, operación, parada, limpieza y mantenimiento. Esto incluye también la revisión de todos los lazos de control, secuencias y enclavamientos de seguridad de la planta.

- Pruebas en vacío: Comprobación de todas las señales analógicas y digitales de todos los equipos y sistemas de calentamiento para demostrar que cumplen con los objetivos definidos en el proyecto en ausencia de cargas o materiales a tratar.
- Pruebas con granza virgen de polietileno: Puesta en servicio de todos los equipos de la instalación bajo las condiciones y cargas de diseño. Se procede a poner los sistemas en operación gradualmente de un modo controlado, seguro y confiable hasta alcanzar las condiciones normales de operación y estabilizar el proceso. En esta etapa se realiza la validación y correcto diseño de los protocolos definidos en la etapa anterior.
- Puesta a punto del método de análisis de gases: Definición y ajuste del método cromatográfico para llevar a cabo el análisis de los gases permanentes que se producen durante el craqueo térmico de los plásticos residuales.

Por su parte, la fase de operación incluye:

- Control de las especificaciones del material de entrada: Para asegurar una buena calidad y uniformidad del producto líquido se realiza un control tanto inicial como periódico de las especificaciones del material de entrada durante todos los experimentos realizados en la planta piloto. Los residuos plásticos se caracterizan utilizando diferentes técnicas analíticas, entre ellas: análisis elemental e inmediato, determinación del poder calorífico en bomba calorimétrica, determinación de metales mediante plasma de acoplamiento inductivo junto con espectrofotómetro de emisión óptica (ICP – OES), análisis termogravimétrico, determinación de halógenos y azufre, calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía FT – IR, etc.
- Ensayos de craqueo térmico: La fase de alimentación y fusión de los residuos plásticos, así como el trasvase del polímero fundido al reactor de craqueo térmico son, desde un punto de vista operacional, las partes más críticas del proceso. Inicialmente, los ensayos de craqueo térmico se realizaron utilizando como material de partida granza comercial de polietileno procedente de residuos industriales reciclados y, una vez establecida la metodología experimental, se pasó a utilizar residuos plásticos segregados de residuos urbanos previamente acondicionados y densificados.

Los gases no condensables se analizan mediante cromatografía de gases cada 10 minutos. Asimismo, se determina el rendimiento a líquido y su composición, analizando, entre otros parámetros, el contenido en olefinas mediante el índice de bromo y la curva de destilación para determinar la distribución en hidrocarburos.

Una vez caracterizados los productos de las reacciones de craqueo térmico (sólido, líquido y gas), se realizan los balances de materia y energía.

- Optimización de los cortes o fracciones de destilación: Una vez caracterizada la mezcla de hidrocarburos líquidos obtenida durante el proceso de craqueo térmico se realizan diferentes pruebas de destilación con el equipo de destilación

PILODIST – modelo 104 para determinar las temperaturas de corte más adecuadas que permitan maximizar la fracción diésel, cumpliendo las especificaciones de calidad que marca el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, en lo relativo a las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburantes y contenido en azufre de los combustibles para uso marítimo.

El principal objetivo de estos ensayos es conseguir operar el equipo de destilación optimizando la separación de las fracciones ligera (gasolina) e intermedia (diésel), cumpliendo los resultados esperados de acuerdo a los ensayos de laboratorio (curva de destilación) y obteniendo una fracción diésel de calidad para su uso como aditivo o producto final.

### **3.2.2. Puesta en marcha de la planta piloto**

La puesta en marcha de la planta piloto incluye la revisión de la descripción funcional para la programación del SCADA, puesta en marcha en vacío, puesta en marcha con granza comercial de polietileno y puesta a punto del método de análisis de gases.

#### Definición de protocolos

Se ha llevado a cabo la definición y revisión completa de todas las funcionalidades y automatismos necesarios para el manejo de la planta piloto de valorización de plásticos, principalmente la etapa de fusión y homogeneización del plástico y la etapa de craqueo térmico.

Teniendo en cuenta las etapas del proceso, así como los servicios requeridos, los principales puntos considerados para la programación del SCADA fueron:

- Inertización total de la instalación/etapas.
- Carga de plásticos en la tolva T-101.
- Carga de plásticos en el fusor F-101 desde la tolva T-101.
- Fusión y homogeneización de plásticos en el fusor F-101.
- Descarga por el fondo inferior del fusor F-101.
- Reacción de craqueo térmico en el reactor R-201.
- Descarga por el fondo inferior del reactor de craqueo térmico R-201.
- Descarga del tanque de almacenamiento de líquidos de pirólisis T-201.
- Descripción de las funciones de los servicios: circuito de aceite térmico, circuito de agua de refrigeración (5 °C) y circuito de agua de refrigeración (10 °C).
- Descripción de los lazos de control.
- Definición de alarmas. Paro.

- Definición de enclavamientos de seguridad.

Todos estos puntos incluyen protocolos de limpieza y mantenimiento, así como el diseño del protocolo de puesta en marcha y paro seguro de la instalación.

#### Puesta en marcha en vacío

Como etapa previa a la realización de las pruebas en vacío, se elaboró un documento recogiendo todos los pasos necesarios para realizar la puesta en marcha en vacío de la planta piloto de valorización de residuos plásticos de manera controlada y segura. Antes de iniciar la puesta en marcha, se comprobó que todos los instrumentos y motores habían sido cableados y probados (sentido de giro, comunicación con PLC, etc.), se llenaron los circuitos de aceite térmico y agua a 5 y 10 °C y se realizó el ajuste y calibración de instrumentos y equipos, así como la puesta en marcha de la caldera de aceite térmico, agitadores, grupo de frío y compresor de hidrógeno.

Las pruebas en vacío se realizaron utilizando agua como fluido, operando inicialmente en modo manual. Antes de iniciar el modo automático, se realizó el “Factory Acceptance Test” (FAT) de la programación de las secuencias. La puesta en marcha en vacío se dio por finalizada con la verificación del correcto funcionamiento de todos los equipos, instrumentación, lazos de control y enclavamientos de seguridad de las diferentes áreas de la planta piloto, así como de las funciones de inertización con nitrógeno y de los servicios requeridos.

#### Puesta en marcha en carga con granza comercial de polietileno

De forma análoga a la puesta en marcha en vacío, se elaboró con carácter previo un documento recogiendo todos los pasos necesarios para realizar la puesta en marcha en carga de la planta piloto de valorización de residuos plásticos de manera controlada y segura.

Para llevar a cabo la puesta en marcha en carga se utilizó granza comercial de polietileno suministrada por GRANZAPLAST y cuya extensa caracterización se incluye en el Capítulo 2. Se utiliza este material de partida con el objetivo de verificar que la instalación opera de acuerdo a las especificaciones de diseño, así como para la realización de las pruebas de rendimiento del proceso. La operación con granza de polietileno de alto grado de pureza permite también fijar los valores máximos de rendimiento a líquido que podrían llegar a obtenerse durante la etapa de pirólisis.

#### Puesta a punto del método de análisis de gases

Los gases de proceso se analizan a la salida del reactor de craqueo térmico con el objetivo de conocer su composición y poder realizar los balances de materia y energía. Para ello, se dispone de un Micro-GC modelo 409 de Agilent Technologies que cuenta con dos detectores, un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de llama (FID), y 4 canales:



- Canal 1: MS5A con *back flush* y gas portador argón dedicado al análisis de hidrógeno.
- Canal 2: MS5A con *back flush* y gas portador helio dedicado al análisis de oxígeno, nitrógeno, metano y monóxido de carbono.
- Canal 3: PPU con *back flush* y gas portador helio dedicado al análisis de compuestos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>S con separación etano/etileno/acetileno.
- Canal 4: CB5A con inyector volumen variable y gas portador helio dedicado al análisis de otros hidrocarburos estándares C<sub>4</sub> – C<sub>9</sub>.

El sistema de análisis de gases cuenta con una válvula de 6 posiciones que permite analizar el gas en diferentes puntos de la planta piloto de cara a posibles modificaciones que se pudieran realizar en el proceso. En la Figura 3.12 se muestra el esquema general de la instalación del Micro-GC en estado de reposo.

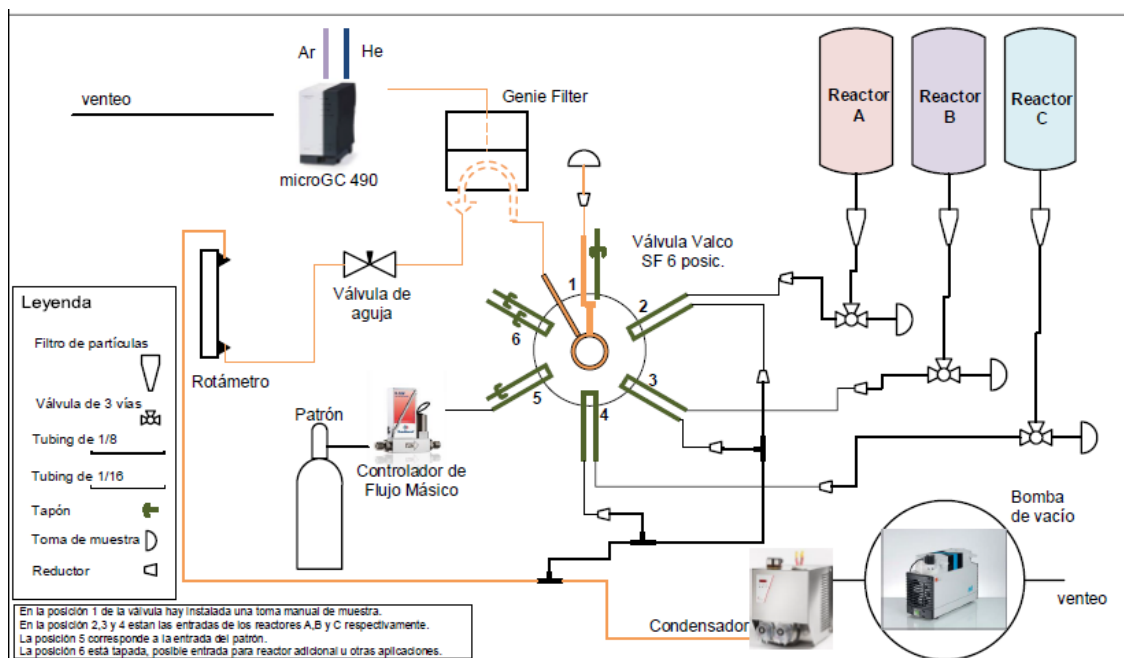


Figura 3.12. Esquema de la instalación del Micro-GC. Estado reposo.

Para calibrar el equipo y desarrollar el método de análisis de los gases generados durante el proceso de valorización de residuos plásticos se adquirió una botella de gas patrón de la empresa Carburos Metálicos, cuya composición se muestra en la Tabla 3.1.

La puesta a punto del Micro-GC se finalizó habiendo desarrollado varios métodos de análisis. El desarrollo de un método de análisis implica definir el valor de diferentes parámetros de operación del Micro-GC, entre ellos: temperatura del inyector, temperatura de precolumna, temperatura de columna, estado de los detectores, presión de columna, tiempo de *back flush*, etc. Los métodos de análisis desarrollados incluyen:

- Método de análisis de todos los componentes indicados en la Tabla 3.1, excepto 1-hexeno (tiempo de análisis: 180 s).



- Método de análisis de todos los componentes indicados en la Tabla 3.1 (tiempo de análisis: 360 s).
- Método de análisis de todos los componentes indicados en la Tabla 3.1 y CO (tiempo de análisis: 600 s).

**Tabla 3.1.** Composición de la botella patrón adquirida a Carburos Metálicos (Balance N<sub>2</sub>).

Componente	Concentración (%, vol.)	Incertidumbre expandida (%, rel.)	Tolerancia (%, rel.)	Certificación
H <sub>2</sub>	2.1	± 1	± 5	Gravimetría
Metano	19.5	± 1	± 2	Gravimetría
Etano	22.7	± 1	± 2	Gravimetría
Etileno	5.0	± 1	± 2	Gravimetría
Propano	17.4	± 1	± 2	Gravimetría
Propileno	13.8	± 1	± 2	Gravimetría
N-Butano	6.9	± 1	± 2	Gravimetría
1-Buteno	3.9	± 1	± 2	Gravimetría
Isobutano	2.6	± 1	± 2	Gravimetría
Cis-2-Buteno	0.1	± 2	± 5	Análisis
1,3-Butadieno	0.2	± 1	± 5	Gravimetría
1-Penteno	4.5	± 1	± 2	Gravimetría
1-Hexeno	0.9	± 1	± 2	Gravimetría
N <sub>2</sub>	0.4	± 1	± 5	Gravimetría

Además de los métodos de análisis anteriormente indicados, se definieron también los métodos de reposo, limpieza y apagado.

### 3.3. OPERACIÓN DE LA INSTALACIÓN

#### 3.3.1. Control de las especificaciones del material de entrada

Es importante llevar a cabo, durante el periodo previo de operación de la planta, así como durante toda la fase de funcionamiento de la instalación experimental, caracterizaciones periódicas de control de calidad del material de partida (principalmente residuos plásticos de polietileno de baja densidad) con el objetivo de asegurar una buena calidad y uniformidad de los productos líquidos obtenidos. Asimismo, el control de las especificaciones del material de entrada al proceso permite minimizar riesgos si la calidad requerida no se mantiene constante con el tiempo.

Los materiales de interés en el proceso de transformación termoquímica de residuos plásticos en combustibles de automoción son las poliolefinas (PEBD, PEBDL, PEAD y PP), polímeros termoplásticos lineales compuestos por átomos de carbono e hidrógeno, como han demostrado numerosos autores cuyos estudios indican que la pirólisis de este

tipo de polímeros conduce a altos rendimientos a líquidos [1 – 5]. La presencia de otro tipo de materiales afecta negativamente a la calidad del diésel obtenido y disminuye el rendimiento a líquido en la etapa de pirólisis. La presencia de PVC es perjudicial por su contenido en cloro (problemas de corrosión y presencia de compuestos organoclorados en el producto líquido) [6, 7]. La presencia de PET puede aumentar el rendimiento a char y conduce a la presencia de ácido tereftálico y benzoico en el producto líquido. Estos compuestos son ácidos débiles pero tienen potencial de dañar los equipos de proceso y motores. Por otro lado, el PET tiene en su composición anillos aromáticos que empeoran las propiedades del producto final, así como oxígeno que conduce a la formación de especies reactivas en el producto líquido, afectando a la estabilidad del diésel por oxidación [8, 9]. La presencia de PS conduce a un producto más pesado (presencia de compuestos aromáticos), además de aumentar el consumo energético debido a la necesidad de romper los enlaces de las ramificaciones [10, 11]. La presencia de materia orgánica, papel/cartón y madera afecta a la temperatura de operación (degradación de la hemicelulosa y celulosa), así como a la calidad y estabilidad de los productos [12]. La pirólisis de materiales oxigenados genera una mezcla compleja de compuestos reactivos, que reaccionan con los líquidos producidos, incluso durante el almacenamiento [13]. Por todo lo anterior, es importante limitar el contenido en improprios (materia orgánica, papel/cartón, metales, piedras, cerámica, vidrio, etc.) en el material de partida del proceso de valorización de residuos plásticos.

Los residuos plásticos seleccionados para este proyecto son balas de plástico film formadas en su mayor parte por polietileno de baja densidad. Estas balas proceden de las plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos de URBASER S.A., por lo que podrían estar contaminadas por algunos de los materiales descritos anteriormente (PVC, PET, PS, papel/cartón, etc.). En este contexto, surge la necesidad de caracterizar las balas de plástico film antes de su utilización en la instalación de pirólisis, con el objetivo de determinar el grado de contaminación y evaluar la necesidad de aplicar o no un proceso de acondicionamiento previo o pretratamiento del material de partida.

Para llevar a cabo la caracterización macroscópica de cada una de las balas de film se procede a la apertura de la bala (~ 500 kg) y se realiza la homogeneización del material sobre una superficie amplia, limpia y pavimentada. Sobre este material, se lleva a cabo la preparación de la muestra de ensayo (~ 125 kg). El procedimiento seguido incluye dos etapas:

- Proceso de homogeneización: Se emplea una pala mecánica, extendiendo la totalidad de la masa de residuos, preparándola para su cuarteo.
- Proceso de cuarteo (Figura 3.3): Se realiza un primer cuarteo, tomando la totalidad de los residuos de dos cuartos opuestos y elegidos al azar. Este material se extiende aparte, y con él se procede a realizar una segunda homogeneización y un segundo cuarteo. De este segundo cuarteo, se extrae una parte del material elegida al azar, obteniéndose la muestra final sobre la que se realiza el ensayo de caracterización.



Figura 3.3. Esquema del proceso de cuarteo.

La caracterización de la muestra de ensayo se realiza de forma manual, separando, clasificando y pesando los distintos materiales integrantes de la muestra, prestando especial atención a las fracciones de polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), polietileno de alta densidad (PEAD), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), poliestireno (PS), papel/cartón y materia orgánica. La caracterización macroscópica está encaminada a controlar la presencia de las familias de plásticos y otros materiales que, como se ha comentado anteriormente, son indeseados para el proceso.

Las balas caracterizadas tienen un contenido en impurezas que podría llegar a ser elevado, destacando la presencia de un contenido alto en papel/cartón (3 – 15 %) y materia orgánica (1 – 6 %), que afectaría de forma negativa al rendimiento y viabilidad del proceso, así como a la calidad del producto líquido obtenido debido a la presencia de oxígeno. Para reducir el contenido de estas sustancias se llevó a cabo un proceso de limpieza en húmedo junto con una etapa de aglomeración del material, necesaria debido a las características del sistema de alimentación de la planta piloto. De este modo, se consiguió aumentar la densidad del PEBD de  $50 \text{ kg/m}^3$  a un valor adecuado para su alimentación en la planta piloto de aproximadamente  $500 \text{ kg/m}^3$ , obteniendo dos tipos de granza de densidades similares. Una granza procedente de balas de film color y otra procedente de balas de film blanco, ya que en las plantas de tratamiento de RSUs el film color y el blanco se recuperan en líneas diferentes.

Las caracterizaciones de todos estos materiales se han descrito detalladamente en el Capítulo 2.

### 3.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Durante el desarrollo de la Tesis se han realizado varios ensayos en la planta piloto utilizando como material de partida diferentes granzas obtenidas a partir de plástico residual. Los ensayos se han realizado en batch y en continuo, operando con temperaturas en el reactor de craqueo térmico en el intervalo de 400 a 450 °C y presiones de 3 – 6 barg. Los materiales utilizados han sido los siguientes:

- Granza comercial procedente de plástico residual industrial (material de referencia).
- Granza obtenida a partir de balas de plástico film color procedente de RSUs.
- Granza obtenida a partir de balas de plástico film blanco procedente de RSUs.

La granza comercial se utilizó durante la puesta en marcha y primera fase de operación con el objetivo de utilizar sus resultados como referencia, ya que se trata de un material más puro que el plástico procedente de RSUs. Las características y el origen de todos estos materiales se han descrito en el Capítulo 2.

Como etapa previa a la realización de un ensayo de fusión y craqueo térmico se lleva a cabo la verificación del correcto funcionamiento de todos los equipos e instrumentación (medidores de caudal, sensores de presión, temperatura y nivel). Asimismo, se prueban los circuitos auxiliares de aceite térmico y agua de refrigeración, agitadores del fusor y del reactor de craqueo térmico, válvulas automáticas, calefactados eléctricos de tuberías y equipo de análisis de gases (Micro-GC), y se realizan pruebas de estanqueidad del fusor y del reactor de craqueo térmico. También se preparan y pesan los bidones e IBCs de recogida del producto líquido y descargas del fusor y del reactor de craqueo térmico.

A continuación, se describe de forma general el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo una prueba de fusión y craqueo térmico, así como los principales resultados obtenidos.

#### *Procedimiento experimental*

##### *- Etapa de FUSIÓN*

- Se prepara el material de partida en big-bags. Cantidad total: 500 – 600 kg.
- Se carga el material de partida en la tolva de almacenamiento de residuos plásticos (T-101).
- Se lleva a cabo la inertización de la tolva de plásticos (T-101) y del fusor (F-101) mediante ciclos de presión.
- Se activan los circuitos auxiliares de aceite térmico (circuito principal) y agua de refrigeración.
- Se enciende el agitador del fusor (F-101/A1).
- Se activa el lazo de control de temperatura del circuito secundario de aceite térmico del fusor (SP: 280 °C).
- Se realiza una carga inicial de plástico en el interior del fusor (F-101): ~ 160 kg.
- Una vez que se alcanza la temperatura de consigna en el fusor (F-101) y se observa que el consumo del agitador se mantiene constante, se continúa el proceso de carga del fusor hasta vaciar por completo la tolva de plásticos (T-101).
- Cuando toda la masa de plástico se encuentra fundida y el fusor F-101 en funcionamiento estable, se sube la temperatura de consigna de 280 a 300 °C (para disminuir viscosidad) y se inicia la etapa de craqueo térmico.

- *Etapa de CRAQUEO TÉRMICO*

- Se procede a la inertización del reactor de craqueo térmico (R-201).
- Se activan los calefactados eléctricos de la parte de craqueo térmico.
- Se activan los lazos de control de temperatura, presión y nivel del reactor de craqueo térmico (R-201).
- Una vez alcanzada la temperatura de operación del reactor de craqueo térmico (R-201), se enciende el agitador del reactor (R-201/A1) y se activa el lazo de control de presión que regula el trasvase del polímero fundido del fusor al reactor de craqueo térmico. El lazo de control permite regular el gradiente de presión entre ambos equipos, que determina el caudal de polímero alimentado al reactor de craqueo térmico. Se suele trabajar con un  $\Delta P$  de 2 – 3 bar.
- Una vez alcanzado el estado estacionario, se vacía el tanque pulmón para descartar los líquidos de pirólisis producidos durante el estado transitorio.
- Se opera la instalación en estado estacionario, analizando cada 10 minutos la composición del gas generado durante el craqueo térmico (Micro-GC).
- Se toman muestras de los líquidos de pirólisis para su análisis.
- Se realiza la parada de la prueba de forma controlada, dejando la instalación en condiciones seguras.

### 3.3.3. Principales resultados

De cada ensayo de fusión y craqueo térmico se obtiene una gran cantidad de datos, que se ha utilizado para realizar los correspondientes balances. A continuación, se resumen los datos más relevantes característicos de todas las horas de operación en los que ha estado funcionando la instalación:

- El rendimiento a líquido de pirólisis es superior al 85 % (en peso).
- El rendimiento a gas es del orden del 8 – 12 % (en peso).
- El sólido carbonoso generado es inferior al 7 % (en peso).

Se han determinado también otros parámetros importantes, tales como velocidad de volatilización, velocidad de formación de dobles enlaces y tiempo de residencia, de acuerdo al mecanismo de reacción propuesto por Murata y cols. [14]. En la Tabla 3.2 se muestran las ecuaciones utilizadas para el cálculo de estos parámetros y los valores obtenidos para una prueba característica de todas las horas de operación de la planta piloto de valorización de plásticos (PPVP), comparados con los procedentes de la literatura científica [14].

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de una composición característica del gas de salida del reactor de craqueo térmico tras la segunda etapa de condensación. Como se puede observar, el gas de craqueo térmico tiene un poder calorífico inferior de aproximadamente 11000 kcal/kg. Este valor es similar al del butano comercial (10940 kcal/kg). El componente mayoritario es el cis-2-buteno (~ 29 %, vol.).

**Tabla 3.2.** Parámetros obtenidos en la experimentación en planta piloto y en los resultados de Murata y cols. [14].

Ecuación	Condiciones	Velocidad de volatilización (h <sup>-1</sup> )	Velocidad de formación de dobles enlaces (mol kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Tiempo de residencia (h)
		$\frac{\text{velocidad de producción (kg} \cdot \text{h}^{-1})}{\text{contenido del reactor (kg)}}$	$\frac{\text{dobles enlaces en fase gas (mol} \cdot \text{h}^{-1})}{\text{contenido del reactor (kg)}}$	$\frac{\text{contenido del reactor (kg)}}{\text{velocidad de alimentación (kg} \cdot \text{h}^{-1})}$
<b>Plástico industrial</b>	430 °C	0.54	2.3	1.8
	5 barg			
<b>PPVP Film blanco</b>	430 °C	0.77	2.6	1.3
	5 barg			
<b>Film color</b>	430 °C	0.61	1.6	1.6
	5 barg			
<b>Murata y cols. (2004) [14]</b>	420 °C	0.20	0.7	4.6
	4 barg			
	430 °C	0.53	1.8	1.8
	4 barg			
	430 °C	0.48	1.5	2.2
	6 barg			
440 °C	1.04	3.4	1.0	
6 barg				

**Tabla 3.3.** Composición y propiedades del gas permanente procedente del proceso de craqueo térmico.

Compuesto	Concentración (%, vol.)	Compuesto	Concentración (%, vol.)
H <sub>2</sub>	4.74	iC <sub>4</sub> (isobutano)	0.41
CH <sub>4</sub> (metano)	14.21	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (1-buteno)	4.86
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (etileno)	5.70	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (n-butano)	5.15
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (etano)	13.29	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (cis-2-buteno)	28.99
H <sub>2</sub> S	0.00	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (1,3-butadieno)	1.51
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (propileno)	9.09	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (1-penteno)	1.49
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (propano)	9.62	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (1-hexeno)	0.94
Peso molecular medio (g/mol)		40.8	
Densidad del gas (kg/Nm <sup>3</sup> )		1.82	
PCI (kcal/kg)		11053	

Los líquidos de pirólisis están formados por una mezcla de hidrocarburos en el rango C5 a C44. Los principales resultados de caracterización de los líquidos de pirólisis (Figura 3.4) se recogen en la Tabla 3.4. Como se puede observar, los líquidos de pirólisis obtenidos a partir de plásticos residuales tienen un poder calorífico elevado, del orden de 11500 kcal/kg, con un contenido en carbono del 86 % (en peso) y de hidrógeno del 14 % (en peso). Estos valores son similares a los obtenidos para los líquidos de pirólisis generados a partir de plástico comercial (Tabla 3.4). Es importante destacar que todos los líquidos de pirólisis obtenidos en la planta piloto tienen un poder calorífico incluso mayor que el de un diésel comercial, cuyo valor se sitúa en el intervalo de 10050 – 10808 kcal/kg (Tabla 3.5).



**Figura 3.4.** Líquidos de pirólisis obtenidos durante una prueba característica de fusión y craqueo.

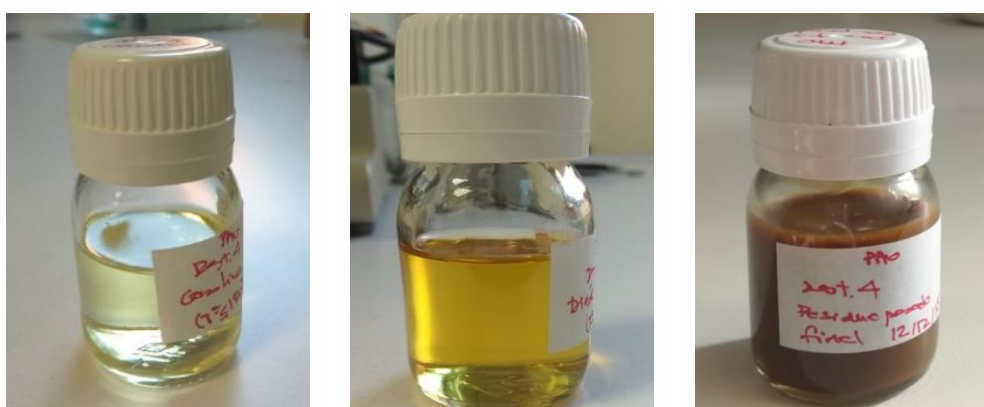
**Tabla 3.4.** Caracterización de los líquidos de pirólisis característicos de una prueba de fusión y craqueo.

	Plástico industrial	Film blanco	Film color
<b>PCS (kcal/kg)</b>	11139	11578	11543
<b>PCI (kcal/kg)</b>	10463	10883	10844
<b>C (% en peso)</b>	85.5	85.8	85.6
<b>N (% en peso)</b>	< 0.05	< 0.05	< 0.06
<b>H (% en peso)</b>	13.7	14.1	14.2

**Tabla 3.5.** Valores del poder calorífico superior de diferentes productos líquidos.

Referencia	Producto líquido	PCS (kcal/kg) (base seca)
<b>Sharma y cols. [15]</b>	Líquidos de pirólisis PEBD	10953
	Diésel	10784
<b>Kumar y Singh [16]</b>	Líquidos de pirólisis PEAD	10240 – 10590
	Diésel	10050 – 10765
<b>Islam y cols. [17]</b>	Diésel	10808

Los líquidos de pirólisis obtenidos en la planta piloto se han destilado en un equipo de la casa comercial PILODIST – modelo 104 con el objetivo de maximizar el rendimiento a diésel, situado en torno al 50 % (en peso). En la Figura 3.5 se puede observar el aspecto que tiene cada una de las fracciones obtenidas.



**Figura 3.5.** Diferentes fracciones obtenidas de los líquidos de pirólisis mediante destilación. De izquierda a derecha: gasolina, diésel y fracción pesada.



Tanto los líquidos de pirólisis como la fracción diésel han sido ampliamente caracterizados tomando como referencia los parámetros que marca el RD 61/2006, de 31 de enero (texto consolidado; última modificación 5/12/2015), por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. Las propiedades de los líquidos de pirólisis y de la fracción diésel, así como de los diferentes cortes o fracciones de destilación obtenidos y sus propiedades, se recogen en el Capítulo 4.

### 3.4. REFERENCIAS

- [1] **Kumar, S., Singh, R.K., 2011.** Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 28 (4), 659 – 667.
- [2] **Marcilla, A., Beltrán, M.I., Navarro, R., 2009.** Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 86 (1 – 2), 78 – 86.
- [3] **Bagri, R., Williams, P.T., 2002.** Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 63 (1), 29 – 41.
- [4] **Ahmad, I., Khan, M.I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., 2015.** Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *International Journal of Green Energy*. 12 (7), 663 – 671.
- [5] **Fakhrhoseini, S.M., Dastanian, M., 2013.** Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model. *Journal of Chemistry*, 1 – 5.
- [6] **Miranda, R., Yang, J., Roy, C., Vasile, C., 1999.** Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. *Polymer Degradation and Stability*. 64 (1), 127 – 144.
- [7] **Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon, C.M., 1996.** Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas. *Polymer Degradation and Stability*. 53 (2), 189 – 197.
- [8] **Sarker, M., Kabir, A., Rashid, M.M., Molla, M., Din Mohammad, A.S.M., 2011.** Waste polyethylene terephthalate (PETE-1) conversion into liquid fuel. *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*. 1, 1 – 5.
- [9] **Çepelioğullar, Ö., Putun, A.E., 2013.** Utilization of two different types of plastic wastes from daily and industrial life. In: Ozdemir, C., Sahinkaya, S., Kalipci, E., Oden, M. K. editors. *ICOEST Cappadocia 2013*. Turquía: ICOEST Cappadocia, 694 – 706.
- [10] **Liu, Y., Qian, J., Wang, J., 2000.** Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. *Fuel Processing Technology*. 63 (1), 45 – 55.

- [11] **Onwudili, J.A., Insura, N., Williams, P.T., 2009.** Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86 (2), 293 – 303.
- [12] **Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A.J., Spencer, N., Jouhara, H., 2017.** Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*. 3, 171 – 197.
- [13] **Devi, A., Das, V.K., Deka, D., 2019.** A green approach for enhancing oxidation stability including long storage periods of biodiesel via *Thuja oreantalis L.* as an antioxidant additive. *Fuel*. 253, 1264 – 1273.
- [14] **Murata, K., Sato, K., Sakata, Y., 2004.** Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 71 (2), 569 – 589.
- [15] **Sharma, B.K., Moser, B.R., Vermillion, K.E., Doll, K.M., Rajagopalan, N., 2014.** Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology*. 122, 79 – 90.
- [16] **Kumar, S., Singh, R.K. (2013).** Thermolysis of high-density polyethylene to petroleum products. *Journal of Petroleum Engineering*. 2013, 1 – 7.
- [17] **Islam, M.N., Joardder, M.U.H., Hoque, S.M.N., Uddin, M.S. (2013).** A comparative study on pyrolysis for liquid oil from different biomass solid wastes. *Procedia Engineering*. 56, 643 – 649.

## **Capítulo 4**

**Characterization and distillation of  
pyrolysis liquids coming from polyolefins  
segregated of MSW: Using as automotive  
diesel fuel**



#### 4.1. SINÓPSIS

Los líquidos de pirólisis obtenidos a partir de la descomposición térmica de poliolefinas están formados por una mezcla de hidrocarburos, que mayoritariamente se sitúan en el rango del diésel, cuya composición se asemeja a los combustibles diésel de origen fósil. Además, hay que destacar que los líquidos de pirólisis pueden ser una excelente materia prima para ser utilizada en la industria petroquímica, ya que en su composición se encuentran presentes compuestos de carácter olefínico y aromático. Teniendo en cuenta lo anterior, la investigación que se recoge en el artículo titulado “*Characterization and distillation of pyrolysis liquids coming from polyolefins segregated of MSW: Using as automotive diesel fuel*” persigue abordar esta problemática mediante un doble enfoque, que incluye el uso de los líquidos de pirólisis como materia prima de la industria petroquímica y su uso como combustible diésel de automoción.

En primer lugar, para valorar la calidad como materia prima para la industria petroquímica de los líquidos de pirólisis obtenidos mediante el proceso de valorización de residuos plásticos, se realizaron análisis PONA (parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) de los diferentes líquidos obtenidos a partir de tres alimentaciones de plásticos residuales:

- Granza comercial procedente de plástico residual industrial (material de referencia).
- Granza obtenida a partir de balas de plástico film color procedente de RSUs.
- Granza obtenida a partir de balas de plástico film blanco procedente de RSUs.

Por otro lado, y pensando en su posible utilización como combustible, se ha incluido la valoración y análisis de los líquidos de pirólisis teniendo en cuenta como referencia el estándar EN 590:2014 + A1:2017, desarrollado por el Comité Europeo de Estandarización (CEN) que especifica los requisitos y los métodos de análisis para la venta y distribución de combustibles diésel de automoción para vehículos equipados con motores diseñados para operar con un máximo del 7 % de FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*). Las propiedades analizadas incluyen:

- Índice de cetano
- Densidad
- Hidrocarburos policíclicos aromáticos
- Contenido en azufre
- Destilación atmosférica
- Viscosidad cinemática
- Punto de inflamación

- Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF)
- Lubricidad
- Contenido en agua

La principal conclusión obtenida del análisis de las diferentes propiedades es que estos líquidos de pirólisis no pueden ser utilizados directamente como un combustible de automoción. Sin embargo, durante este análisis también se observó que las propiedades cuyo incumplimiento impide su utilización para el citado uso (densidad, curva de destilación, viscosidad cinemática, punto de inflamación y punto de obstrucción de filtro en frío) están directamente relacionadas con el punto de ebullición de los hidrocarburos que componen la mezcla. Esto implica que una de las opciones de mejora de este producto líquido sea llevar a cabo un proceso de destilación, en el que se puedan ajustar las diferentes propiedades de la fracción líquida de interés. De este modo, la última parte del artículo está dedicada a las destilaciones realizadas sobre los líquidos de pirólisis y a la caracterización de las fracciones destiladas. Las diferentes pruebas y análisis realizados demostraron que con un proceso de destilación simple y la adición de algunos compuestos, que típicamente se utilizan en la industria de producción de combustible diésel, se puede llegar a obtener un producto cuya utilización en motores diésel sería perfectamente viable. Además, también se ha demostrado que la mezcla, al 50 % en peso, de la fracción destilada de los líquidos de pirólisis con un diésel comercial resulta en un producto totalmente comercial, ya que cumple con todos los parámetros que exige la legislación española de acuerdo con el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. De acuerdo con esta legislación, las propiedades analizadas fueron las siguientes:

- Número de cetano
- Índice de cetano
- Densidad
- Hidrocarburos policíclicos aromáticos
- Contenido en azufre
- Destilación atmosférica
- Viscosidad cinemática
- Punto de inflamación
- Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF)
- Punto de enturbiamiento
- Residuo carbonoso

- Lubricidad
- Agua y sedimentos
- Contenido en agua
- Contaminación total
- Contenido en cenizas
- Corrosión en lámina de cobre
- Estabilidad a la oxidación
- Color
- Contenido en FAME
- Transparencia y brillo

Teniendo en cuenta el análisis de todas las propiedades analizadas, la principal conclusión obtenida es que los líquidos de pirólisis obtenidos a partir de residuos plásticos de tipo poliolefínico constituyen una mezcla de hidrocarburos con un gran potencial. Por un lado, se ha demostrado su potencial para su utilización como materia prima para la industria petroquímica, sin necesidad de ningún acondicionamiento o refinado posterior a la etapa de pirólisis. Además, también son una posible fuente para la obtención de combustibles, ya que mediante un proceso convencional de destilación se puede separar la fracción mayoritaria de estos líquidos, que se sitúa en el corte del diésel, consiguiendo un producto líquido de gran calidad para su uso como combustible diésel de automoción.

## **4.2. REFERENCIA COMPLETA**

### **Characterization and Distillation of Pyrolysis Liquids Coming from Polyolefins Segregated of MSW for Their Use as Automotive Diesel Fuel**

Alberto Gala, Marta Guerrero, Beatriz Guirao, Marcelo E. Domine, José M. Serra

Energy Fuels 2020, 34, 5, 5969 – 5982

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00403>

Publication Date: April 19, 2020

Copyright © 2020 American Chemical Society

### **4.3. VERSIÓN DE AUTOR POST-PRINT**

# Characterization and Distillation of Pyrolysis Liquids Coming From Polyolefins Segregated of MSW for their Use as Automotive Diesel Fuel

*Alberto Gala<sup>a,\*</sup>, Marta Guerrero<sup>a</sup>, Beatriz Guirao<sup>b</sup>, Marcelo E. Domine<sup>c</sup>, José M. Serra<sup>c</sup>*

<sup>a</sup> Department of Innovation, Technological Waste Innovation Centre (CIAM),  
URBASER S.A., C/Azufre, 120, 50720 La Cartuja Baja (Zaragoza), Spain

<sup>b</sup> Quality Department, Compañía Logística de Hidrocarburos – CLH, S. A., Paraje de  
Vaciabotas, SN, 28830, San Fernando de Henares, Madrid, Spain

<sup>c</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo  
Superior de Investigaciones Científicas, Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia,  
Spain

Keywords

Distillation, pyrolysis, LDPE, transportation fuels, post-consumer plastic waste



## Abstract

The liquids resulting from pyrolysis of industrial plastic waste (IPW) and post-consumer colored and white plastic film waste (PCPW and PWPW, respectively) at the pilot scale (80 kg/h) were widely characterized by different techniques in order to assess their potential as both petrochemical raw material and automotive diesel fuel. It was found that pyrolysis liquids mainly consisted of hydrocarbons in the diesel boiling point range (180-380 °C), amounting to approximately 50-55 % (in vol.). Therefore, the results were further contrasted with limits established by the EN 590:2014 + A1:2017 standard for automotive diesel fuel. Although pyrolysis liquids showed good properties, they do not conform to some key fuel parameters for diesel engines, such as density, distillation curve, kinematic viscosity, flash point and cold filter plugging point. To improve these properties, PWPW pyrolysis liquids were distilled in the diesel range and the liquid fractions were characterized according to automotive diesel standards. It was found that the diesel fraction met all specifications with the exception of the cold filter plugging point (-10 °C to 4 °C vs. -10 °C winter/0 °C summer) and density (800-807 kg/m<sup>3</sup> vs. 820 kg/m<sup>3</sup>). To accomplish these standards, a blend of diesel obtained from PWPW pyrolysis liquids and commercial diesel (50/50 wt. %) was also prepared and analyzed. Results revealed that the blend met the requirements of the 21 parameters demanded by the standard for a product to be marketed and used as automotive fuel in diesel engine vehicles.

### 1. Introduction

Plastic materials did not begin to be industrially manufactured until the 1940s [1] thus, they are relatively new substances. However, nowadays plastics are used for a large and growing variety of products, applications, and sectors, becoming an essential part of our lives [2-5]. In this way, those characteristics that make plastics so useful, such as

durability, lightness and other intrinsic properties, also lead to a challenging sustainable waste management [6], which has become a global problem. In this sense, and taking into account that many applications are characterized by a short life [3][7], the magnitude of the problem can be estimated considering the amount of worldwide plastic production, which increased from 1.5 Mt in 1950 to 348 Mt in 2017, and it could triple in 2050 [8].

In 2016, about 27.1 Mt of plastic waste was collected through official schemes in Europe (EU 28+2), of which 27.3 % (7.4 Mt) was sent to landfill, 41.6 % (11.3 Mt) was collected for energy recovery, and 31.1 % (8.4 Mt) for recycling (mainly through mechanical recycling) [8]. As a result, approximately 70 % of European plastic waste is not recycled due to technical or economic reasons and these circumstances affect the environment negatively in terms of pollution and greenhouse gas emissions, as well as social perception regarding waste management, consumer's product industry, and policy makers [9,10]. This lack of recycling contradicts the European policies directed at transforming Europe into a more circular and resourcefully efficient economy. This is the principle that has prompted the EU to adopt new directives that include a substantial reduction in landfilling of municipal solid waste (MSW) to a maximum of 10 % by 2035 and a total ban on the landfill of separately collected waste [11].

At present, the main recycling route to recover the intrinsic value of plastics relies on mechanical recycling [12,13], which entails the processing of waste by physical means back into plastic products. However, there are still economical and technical barriers to mechanical recycling [14]. Therefore, it will be necessary to combine mechanical recycling methods with another valorization options in order to manage the huge amount of plastic waste properly [9,10,15]. The combination of these technologies as complementary methods is emerging as the only way to comply with the objectives

established by the EU (regarding waste disposal) in order to reduce the quantity of non-recycled plastic waste sent to landfill and to develop a circular economy strategy.

Based on URBASER's database (multinational environmental service provider), the most common polymers in municipal plastic waste are polyolefin compounds: low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP) and linear low-density polyethylene (LLDPE). In this sense it is clear the tremendous interest of a process that would allow the conversion of polyolefin into a valuable material. One of the most promising options in order to valorize this kind of plastic waste is the production of liquids by means of a thermochemical process, and pyrolysis seems to be the predominant technology used [16]. The process involves thermal decomposition of large polymeric chains into smaller molecules at moderate to high temperatures (400 - 800 °C) in the absence of oxygen [13,16,17] thus obtaining very valuable products with high potential to be used as fuel or petrochemical feedstock [18-21].

Pyrolysis products can be divided into three fractions: solid residue (char), oil/wax and combustible gases [22-24]. Although the quantity and quality of these fractions strongly depend on plastic waste composition and the parameters used in the process [3,25], pyrolysis is an appropriate process to maximize the liquid yield, as proved by several studies which have reached above 75 % yield to liquids by processing polyolefins using catalytic [26-30] or non-catalytic pyrolysis [31-34].

In general, liquids coming from pyrolysis of polyolefins have similar characteristics to diesel obtained from petrochemical feedstocks [35], but some properties of these pyrolysis liquids prevent their direct use as automotive diesel. Therefore, there is need to carry out, at least, an upgrading step (i.e., distillation) [36,37] to improve some properties (i.e., density and flash point) and meet the requirements for automotive diesel established by EN 590:2014 + A1:2017 standard [38] that has been developed by the European

Committee for Standardization. This European Standard specifies requirements and test methods for marketed and delivered automotive diesel fuel used in diesel engine vehicles designed to run on automotive diesel fuel that contains up to 7 % (vol.) of Fatty Acid Methyl Ester (FAME) [38].

In this context, URBASER has recently developed a Plastic to Oil (PtO) process to carry out the chemical recycling of polyolefins recovered from MSW, obtaining a high-quality pyrolysis liquid product [39]. The aim of this paper is to carry out a detailed characterization of the pyrolysis liquids obtained from industrial and post-consumer plastic film waste by the PtO process in order to evaluate their potential as both fuel and petrochemical raw material. Taking into account that the diesel fraction is predominant in these liquids, some distillations in the diesel range were performed and the different liquid fractions obtained were further characterized with the aim of appraising whether they meet the requirements according to the EN 590:2014 + A1:2017 standard [38]. In addition, a blend of diesel from pyrolysis liquids and a commercial diesel was prepared and analyzed following standards for automotive diesel.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Feedstocks

Three different plastic feedstocks have been used to produce three kinds of pyrolysis liquids. These materials include industrial plastic waste (IPW), provided by Granzaplast S. L. Plastics Recycling, and two post-consumer plastic film waste recovered by manual sorting from mixed MSW at the Complex for Treatment of MSW of Zaragoza (Urbaser facility) and pretreated using conventional methods (optical sorting, shredding in flakes having a size of 40 mm, wet cleaning and drying) to produce a granulated material. Then, two types of granules were obtained: 1) PCPW, granules obtained from colored plastic

film recovered by ballistic separators and then manual sorting; and 2) PWPW, granules coming from white plastic film from the primary sorting process, in which bulky materials are manually separated in a closed booth. Some pictures of the colored and white plastic film bales used to produce granules, as well as pictures of IPW, PCPW, and PWPW are given in the [supporting information](#). Results obtained from ultimate and proximate analyses of these materials are also displayed in the [supporting information](#). The polymer composition of the three different feedstocks is shown in Table 1. As it can be seen, the main component of the industrial plastic waste is LDPE, whereas LLDPE is the main polymer type in post-consumer plastic waste.

**Table 1.** Origin and composition of the different plastic feedstocks used for obtaining pyrolysis liquid samples.

Feedstock identification	Feedstock origin	Polyolefin composition (wt. %)			Shape
		LDPE	LLDPE	PP	
IPW	Industrial plastic waste	> 91	-	< 9	granules
PCPW	Post-consumer colored plastic waste segregated from MSW	24	69	7	granules
PWPW	Post-consumer white plastic waste segregated from MSW	26	66	8	granules

## 2.2. Pyrolysis process

The URBASER PtO process used for obtaining pyrolysis liquids consists of two clearly differentiated steps [39]. At the first area, plastic waste is introduced into a hopper where it is stored during each test. From there and by means of a double guillotine valve system, the polymer is fed to the melter, where it is heated in an inert atmosphere up to the necessary temperature to obtain an adequate viscosity for polymer transfer. Then, the

molten polymer is continuously sent into the pyrolysis reactor. The pyrolysis reactor is a continuous-flow stirred tank in which thermal degradation of polymers and volatilization of products simultaneously occur under a steady state. The rate of feed input is gradually adjusted to that of the product output to keep the amount of reactor contents constant. The gas leaving the reactor enters a two-step condensation system, where it is cooled and separated into a gaseous product and a liquid product. The pyrolysis liquids are collected in an insulated tank, which is also heated by an electric tracing system to prevent the heavy hydrocarbons from freezing.

The installation used to carry out the process described in [39] is shown in Figure 1. The thermal cracking reactor has a production capacity of pyrolysis liquids of 80 kg/h and possesses two ceramic panels (model WATLOW VS426A14XC) for heating. The plant is also equipped with the following auxiliary services: thermal oil to heat up the melter, two chillers to carry out the condensation steps, compressed air for the automatic valves, and nitrogen to inert the plant. The plant has a complete monitoring and control system that is controlled through a SCADA system (PLC: TIA-portal; Automatic logic controller: S7-1500).



**Figure 1.** Pilot plant facility used to produce the pyrolysis liquids.

### *2.3. Pyrolysis products*

During the pyrolysis process, the chains of polyolefins, previously melted, crack into smaller pieces of hydrocarbons to obtain a mixture of compounds ranging from 4 (C<sub>4</sub>) to 44 (C<sub>44</sub>) carbon atoms. The yield of liquid, gas and carbon solid (char) derived from thermal degradation of IPW, PCPW, and PWPW through the PtO technology range around 80-85, 10-15, and 5-10 wt %, respectively.

Pyrolysis tests were carried out under the same operating conditions for the three different feedstocks (IPW, PCPW, and PWPW). Representative samples of pyrolysis liquids were collected every 30 min once the steady state was reached. The samples were characterized by different techniques, including PONA analysis, simulated distillation and bromine number determination. Some properties, according to the EN 590:2014 + A1:2017 standard [38], were also analyzed in the CLH Central Laboratory from San Fernando de Henares (Madrid). Note that the results showed in this paper are the average values obtained from all of the samples taken during a pyrolysis test.

### *2.4. Distillation equipment*

The distillation of the PWPW pyrolysis liquids in the diesel range was made using a Pilodist PD104 HC distillation system. This equipment is characterized by a high separation efficiency for the fractionation of gasoline and diesel cuts from pyrolysis hydrocarbon mixtures. The system consists of a 35 L stirred stainless steel round-bottomed flask, which is mounted in an aluminum support frame. The filling process flows by means of a 100 mm neck (with a viewing glass) and the draining by means of a drain valve at the bottom. The silvered distillation column DN80 made of borosilicate glass is equipped with a wire mesh packing to establish a high distillation rate with high separation efficiency. The fractions are distributed through an automatic fraction collector

to six final receivers of 20 L each. All distillation parameters, such as temperature, vacuum, reflux ratio, and fraction collector, are controlled via the software linked to the processor control unit DCD4001.

## *2.5. Characterization techniques of liquids*

### *2.5.1. Chromatographic analysis*

The detailed PONA (paraffins, olefins, naphthenes and aromatics) analysis was carried out in a gas chromatograph VARIAN 3900 DHA equipped with a FID detector (Flame Ionization Detector). The conditions for this chromatographic analysis are shown in Table 2 [40].

**Table 2.** Conditions of the PONA chromatographic analysis.

Parameter	Condition
Capillary Column Type	TRB-Petrol (100 m x 0,25 mm x 0,5 $\mu$ m)
Injector Temperature	250 °C
Carrier gas	Ar
Flow Speed	1,5 mL/min
Detector Temperature	300 °C
Column Temperature	35 °C during 15 min 2.5 °C/min to reach 300 °C 300 °C during 79 min

Qualitative GCxGC analysis was done by using a gas chromatograph (Agilent GC system 7890A) coupled to a FID detector and a mass spectrometer (Agilent 5977A MSD).



The detailed information of the analytical procedure and the attained data are provided in the [supporting information](#).

#### *2.5.2. Simulated distillation*

This method is widely used to determine the boiling range distribution of petroleum products. For the selected samples, the tests have been made according to ASTM D2887 – 19 [41], using an Agilent 7890B gas chromatograph. The gas chromatographic simulation of this technique can be used for replacing conventional distillation methods and testing product specification.

#### *2.5.3. Bromine number*

Bromine number is expressed as g Br<sub>2</sub>/100 g of sample, and it is a proportional measurement of the olefin quantity. It is a highly demanding determination usually made by means of a standard titration of the total olefins [42]. With this analytical technique, the double bonds present in the olefinic hydrocarbons are displaced by Br<sub>2</sub> in an acidic medium. The Br<sub>2</sub> excess is indirectly titrated using a sodium thiosulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aqueous solution as the titrant agent, according to the ASTM D1159 – 07(2017) standard [43].

#### *2.5.4. Other properties*

The rest of the properties analyzed for the pyrolysis liquids, the diesel cuts obtained by distillation, the blend of diesel from pyrolysis liquids with commercial diesel, and the commercial diesel, follows official standards, according to the European Committee for Standardization (CEN) or ASTM. The properties analyzed, the related standards, and the laboratory equipment used have been summarized in Table 3.

**Table 3.** Properties determined, related standards and laboratory equipment used.

<b>Properties by EN 590:2014 + A1:2017 standard [38]</b>	<b>Standard</b>	<b>Equipment</b>
Cetane number	ASTM D7668 – 17 [44]	CID (PAC)
Cetane Index	ASTM D4737 – 10 [45]	-
Density, 15 °C	ASTM D4052 – 18a [46]	Mettler Toledo Density Meter DE40
		Agilent 1100 series (HPLC):
		Polar column G1316
Polycyclic aromatics hydrocarbons	EN 12916:2016 [47]	Quaternary pump G1311A
		Degasifier G1322A
		RI detector Agilent 1100 G1362A
Sulfur	EN 20846:2011 [48]	Thermo SN
Distillation	ASTM D86 [49]	PAC OptiDist
Kinematic viscosity, 40 °C	ASTM D445 – 19 [50]	Canon CAV – 2100
Flash point	ASTM D93 – 18 [51]	Herzog HPF360
Cold Filter Plugging Point (CFPP)	EN 116:2015 [52]	ISL V22101
Pour point	ASTM D2500 – 17a [53]	ISL CPP 5GS
Carbon residue (respect to 10 % v/v distillation residue)	ASTM D4530 – 15 [54]	ALCOR MCRT 160
		PCS HFRR CAB
Wear scar, 60 °C	EN ISO 12156-1:2006 [55]	Nikon microscope at 100x magnification
		STANHOPE-SETA 9000-2P
Water and sediments content	ASTM D2709 – 16 [56]	
		Metrohm:
Water content	EN ISO 12937:2000 [57]	803 Ti stand module
		851 titrando module

*Capítulo 4: Characterization and distillation of pyrolysis liquids coming from polyolefins segregated of MSW: Using as automotive diesel fuel*

---

Total contamination	EN 12662:2014 [58]	Standard laboratory equipment
Ash content	ASTM D482 – 13 [59]	Standard laboratory equipment
Corrosiveness to copper (3 h, 50 °C)	ASTM D130 – 18 [60]	MC39 Julabo
Oxidative stability:		
Total insolubles	EN ISO 12205:1996 [61]	Dott Giani Scarin & C.
Accelerated method	EN 15751:2014 [62]	Dott Giani Scarin & C.
Color	ASTM D6045 – 12 [63]	PFX 195 Lovibond
FAME content	EN 14078:2014 [64]	Perkin Elmer Spectrum One
Clear and bright	ASTM D4176 – 04 [65]	Standard laboratory equipment
<hr/>		
Other diesel properties		
<hr/>		
Simulated distillation	ASTM D2887 – 19 [66]	Agilent 7890B gas chromatograph
High heating value	ASTM D240 – 19 [67]	Parr 6100 Compensated Calorimeter
		Parr 1108 Oxygen bomb
Total acid number	ASTM D664 – 18e2 [68]	Metrohm: Autosampler 815
		Robotic Dosino 800
		Stirrer 801
Cl content	ASTM D7536 – 16 [69]	Philips PW-2424 MAGIX

---

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Assessment as raw material

The results of the PONA analysis for the pyrolysis liquids obtained from the three different feedstocks, IPW, PCPW, and PWPW, are shown in Table 4.

**Table 4.** PONA analysis results of pyrolysis liquids from IPW, PCPW and PWPW.

	IPW liquids	PCPW liquids	PWPW liquids
Paraffins (wt. %)	38.7	50.5	57.8
Olefins (wt. %)	18.4	22.5	19.3
Aromatics (wt. %)	16.5	19.0	14.2
Naphthenes (wt. %)	26.4	8.0	8.7

Results from Table 4 show that paraffins are the main compound in terms of hydrocarbon families. This is consequent with the polyolefin thermal cracking mechanism, in which the random rupture of the chains leads to aliphatic chains with different carbon atom number [70] and with the prevalence of paraffinic compounds [35,37]. The predominance of paraffinic hydrocarbons was also reported by Onwudili et al. [31]. These authors observed the presence of more than 40 % linear alkanes in the pyrolysis liquids obtained from pure LDPE. The presence of naphthenes and aromatic compounds in pyrolysis liquids is due to the ternary gas-phase reactions of thermodynamically unstable low alkanes and alkenes at pyrolysis temperatures [70].

As can be seen in Table 4, the olefin and aromatic contents are approximately the same for the liquids obtained from the pyrolysis of IPW, PCPW, and PWPW (although less aromatics are present in liquids from PWPW). However, the paraffin and naphthene contents are ostensibly different for the IPW liquids in comparison with the PCPW and

PWPW liquids. The content in paraffins is higher in pyrolysis liquids from post-consumer plastic waste (PCPW and PWPW), in which LLDPE is the main component (Table 1). In contrast, the content in naphthenes in PCPW and PWPW liquids is significantly lower than in IPW liquids. Note that LDPE is the main component of IPW (Table 1). Taking into account the composition of raw materials, it can be concluded that the observed trend in naphthenes content is consistent with the results obtained by Abbas-Abadi et al. [71] and Lee [72], who reported that the thermal degradation of LLDPE produces significantly fewer amounts of naphthenes than in the cases of LDPE or PP. Table 5 shows the distribution of paraffins and olefins by carbon atom number extracted from PONA analysis.

**Table 5.** Distribution of paraffins and olefins by carbon atom number of pyrolysis liquids from IPW, PCPW, and PWPW.\*

Carbon atom number	IPW liquids		PCPW liquids		PWPW liquids	
	Paraffins	Olefins	Paraffins	Olefins	Paraffins	Olefins
	(wt. %)	(wt. %)	(wt. %)	(wt. %)	(wt. %)	(wt. %)
5	2.4	4	1.7	2.39	3.23	4.01
6	4.4	11.8	3.1	8.76	3.91	10.81
7	6.8	11.8	4.8	9.70	5.48	9.46
8	6.8	10.2	5.5	8.56	5.58	7.86
9	6.8	9.0	5.7	8.07	5.55	7.09
10	6.8	9.0	6.3	8.61	5.82	8.25
11	7.2	7.7	5.9	7.84	6.39	7.61
12	6.6	6.8	6.0	6.92	6.34	6.96
13	6.2	6.0	6.0	6.38	5.88	5.95
14	5.8	4.9	5.8	5.38	5.63	5.20

*Capítulo 4: Characterization and distillation of pyrolysis liquids coming from polyolefins segregated of MSW: Using as automotive diesel fuel*

15	5.5	3.5	5.9	4.25	5.59	4.06
16	5.1	3.1	5.6	3.83	5.33	3.87
17	4.6	2.2	5.3	2.92	4.85	3.13
18	4.0	2.2	4.8	2.33	4.36	3.01
19	3.7	1.7	4.5	2.12	3.81	2.26
20	3.2	1.4	4.1	1.98	3.47	1.98
21	2.7	1.1	3.7	1.43	3.09	1.66
22	2.3	0.9	3.3	1.17	2.71	1.42
23	1.9	0.7	2.9	1.10	2.29	1.23
24	1.6	0.7	2.5	0.67	2.00	1.11
25	1.3	0.4	2.1	0.66	1.65	0.65
26	1.1	0.4	1.9	0.36	1.43	0.63
27	0.8	0.2	1.5	0.53	1.22	0.39
28	0.7	0.2	1.3	0.36	0.95	0.55
29	0.5		1.1	0.20	0.78	0.41
30	0.3		0.9	0.19	0.63	0.21
31	0.4		0.7		0.52	0.21
32	0.3		0.6		0.46	
33	0.2		0.5		0.38	
34			0.4		0.28	
35			0.3		0.23	
36			0.2		0.18	

\* Uncertainties of the values given in the table are  $\pm 0.5$  (wt. %).

For all of the pyrolysis liquids, the paraffins are concentrated between C7 and C18 carbon atom compounds, whereas the majority of compounds in the case of olefin ranges between C6 and C15 (especially between C6 and C8). C7-C18 paraffinic compounds make up 72.2 % of total paraffins for IPW liquids, 67.6 % for PCPW liquids, and 66.8 %

for PWPW liquids, while C6-C15 compounds entail 80.7 % of the total olefins for IPW liquids, 74.5 % for PCPW liquids, and 73.2 % for PWPW liquids.

Petroleum products are always a more or less complex mixture of hydrocarbons obtained by distillation and/or refining [73]. By considering a modern refinery scheme with many different units like hydrotreating, catalytic reforming, hydrocracking, or alkylation, the pyrolysis liquids shown in Tables 4 and 5 become promising raw materials to be used downstream the petroleum crude distillation. Therefore, these liquids are clearly a higher quality feedstock than petroleum crude oil, with a high content in alkanes, as shown in Table 4, and with a carbon atom distribution considerably lighter than petroleum (Table 5). If the pyrolysis liquids from polyolefins were used as feedstock in a typical refinery, the products obtained would be similar to the products that are normally produced by distillation and/or refining of crude (e.g., gasoline, naphtha, kerosene, fuel oil, and heavier).

Moving to a petrochemical point of view, it is worth noting that the pyrolysis liquids could also be used to obtain chemical compounds of interest by means of separation and purification steps. In this sense, paraffinic fractions from C12 to C18 and olefins are highly desirable raw materials in detergent industries for the manufacture of chemical products, such as alkyl-benzene sulfonic acid (ABSA) and sodium lauryl ether sulfate (SLES) [31], among others. In addition, aromatic compounds could be a source of precursors for polymerization of plastic monomers [74]. Benzene, toluene, and xylenes (BTXs), which could be recovered by extractive or azeotropic distillation, solvent extraction or adsorption, are major sources of chemicals [73]. However, the pyrolysis liquids obtained are not very rich in aromatic compounds (see Table 4), and consequently further work is necessary in order to assess if the recovery of these aromatic compounds is worthy enough to make their recovering profitable.

### 3.2. Quality as fuel

One of the most extended and studied uses for the pyrolysis liquids coming from plastic waste is to obtain a fuel, which could be used as automotive diesel [24,25,28,32,35,37]. A few authors have reported that this kind of product presents properties similar to diesel, and therefore they could be used “as produced” for power generation [25,37]. In contrast, other authors have detected the necessity of carrying out an upgrading step of the pyrolysis liquids via distillation [24,35] or hydrotreating [36,75,76], or by blending with other petroleum products [74,77] prior to their use as fuel in automotive diesel engines.

To evaluate the fuel quality of the pyrolysis liquids obtained by the URBASER PtO process, an initial analysis based on compound distribution in liquids by boiling points (simulated distillation or *simdist*) was performed. The results obtained are shown in Table 6.

**Table 6.** *Simdist* according to ASTM D2887 – 19 [66] of the IPW, PCPW, and PWPW liquids obtained by the URBASER PtO process.

% recovered (vol. %)		Determined Values Boiling Point (°C)		
		IPW liquids	PCPW liquids	PWPW liquids
Initial point	Boiling	59.0	51.7	49.3
5		64.9	70.4	69.3
10		93.2	95.1	96.7
20		124.2	130.1	133.4
30		151.7	173.3	169.7
40		186.6	203.5	203.4
50		216.3	235.7	225.8
60		252.9	269.8	264.9



*Capítulo 4: Characterization and distillation of pyrolysis liquids coming from polyolefins segregated of MSW: Using as automotive diesel fuel*

	65	270.5	287.8	284.3
	80	329.5	344.8	331.3
	85	353.7	369.4	346.9
	90	380.6	399.0	380.6
	95	421.6	445.7	430.3
	Final Boiling Point	506.9	641.6	567.0

The detailed results from *simdist* analysis (see the [supporting information](#)) indicate that a minority fraction in the pyrolysis liquids distills at temperatures above 380 °C, thus accounting for 10, 13, and 12 % for the IPW, PCPW, and PWPW liquids, respectively. The light fraction, with a boiling point lower than 180 °C, is the second one in terms of volume contribution, accounting for 38, 33 and 33 % of the IPW, PCPW, and PWPW liquids, respectively. Consequently, the main fraction is in the boiling point range from 180 to 380 °C and represents 52 % of the total for the IPW liquids, 54 % for the PCPW liquids, and 57 % for PWPW liquids. This fraction corresponds to the diesel boiling point range. Considering the results from *simdist* analysis, it can be concluded that the pyrolysis liquids mainly consist of hydrocarbons in the diesel boiling point range, and there are no significant differences for the three types of pyrolysis liquids related to the hydrocarbon boiling point distribution by each feedstock. Therefore, properties of pyrolysis liquids could be similar to diesel fuel.

The definition of diesel fuel comprises a wide possible combination of properties (such as flash point, cetane number, viscosity, stability, volatility, etc.). To characterize diesel fuels and thereby establish a framework of definition and reference, various classifications that depend on the country are used [73]. In this study, the assessment of the potential use of pyrolysis liquids as diesel fuel, without any upgrading step (not even a simple distillation), has been carried out according to the EN 590:2014 + A1:2017

standard [38]. This is the European framework reference for fuels to be used in diesel engine vehicles designed to run on automotive diesel fuel that contains up to 7 % (vol.) FAME. In addition, and according to the Spanish legislation (RD 61/2006 [78] and RD 1088/2010 [79]), the limits for the use of diesel fuel in agricultural vehicles and maritime transports (class B) and in household heating systems (class C) have been considered. Table 7 shows the basic properties obtained for the pyrolysis liquids coming from the three feedstocks (IPW, PCPW, and PWPW), required by EN 590:2014 + A1:2017 [38] for automotive diesel and by RD 61/2006 [78] and RD 1088/2010 [79] for classes B and C diesels, and other additional properties.

**Table 7.** Basic properties of the pyrolysis liquids obtained from the three feedstocks (IPW, PCPW, and PWPW), limits established by the EN 590:2014 + A1:2017 standard [38] (automotive diesel) and RD 61/2006 [78], and RD 1088/2010 [79] (classes B and C diesel) for these properties, and other additional properties.

Properties by EN 590:2014 + A1:2017 standard, RD 61/2006, and RD 1088/2010	Units	Limits [38,78,79]			IPW liquids	PCPW liquids	PWPW liquids
		Automotive diesel	Class B diesel	Class C diesel			
Cetane index		> 46	> 46	n/a	53.7	62.3	66.1
Density, 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	820/845	820/880	< 900	793	799	791
Polycyclic aromatic hydrocarbons	wt. %	< 8	n/a	n/a	3.7	3.1	2.1
Sulfur	mg/kg	< 10	< 1000	< 1000	12.9	19.0	4.4
Distillation:	° C						
65 % recovered (vol. %)		> 250	> 250	> 250	262	289	311
80 % recovered (vol. %)		n/a	n/a	< 390	315	343	368
85 % recovered (vol. %)		< 350	< 350	n/a	336	366	391
95 % recovered (vol. %)		< 360	< 370	n/a	> 365	421	452

*Capítulo 4: Characterization and distillation of pyrolysis liquids coming from polyolefins segregated of MSW: Using as automotive diesel fuel*

Kinematic viscosity, 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	2.00/4.50	2.0/4.5	< 7.0	1.29	1.81	1.89
Flash point	° C	> 55	> 60	> 60	< 25	< 25	< 25
Cold Filter Plugging Point	° C				10	25	22
Winter (October 1 <sup>st</sup> – March 31 <sup>st</sup> )		< -10	< -10	< -6			
Summer (April 1 <sup>st</sup> – September 30 <sup>th</sup> )		< 0	< 0	< -6			
Lubricity, wear scar, 60 °C	µm	< 460	n/a	n/a	377	317	362
Water content	mg/kg	< 200	< 200	n/a	130	150	130
Other basic properties	Units	Standard			IPW liquids	PCPW liquids	PWPW liquids
High Heating Value (HHV)	MJ/kg	-			46.64	46.43	48.47
Total acid number	mg KOH/g	ASTM D664 – 18e2			0.02	0.00	1.30
Cl content	mg/kg	ASTM D7536 – 16			8.0	4.0	2.5
Bromine number	g Br <sub>2</sub> /100 g sample	ASTM D1159 – 07			39.6	40.0	31.0

### 3.2.1. Cetane index and high heating value

In many combustion diesel fuel systems and particularly in diesel engines, there is a lapse called “ignition delay” from fuel injection to the moment of autoignition. The higher the tendency of a fuel to autoignition, the shorter its ignition delay is, and therefore the fuel presents better performance in the combustion process. Cetane number represents a fuel characteristic that is closely linked to autoignition [80]. However, cetane number is a property difficult to determine and with a considerably uncertain result, so the cetane index, which is a substitute for the cetane number [25], has been determined and used (Table 7). As can be seen, the results obtained for the three pyrolysis liquids are similar to the typical values for commercial diesel fuel, which presents cetane index values in the range of 45 – 70 [81,82]. As has been reported in the literature [83], paraffinic hydrocarbons have the highest cetane indexes, while aromatic compounds the lowest

ones. According to the PONA analysis shown in Table 4, the PWPW liquids have a higher paraffin content and a lower aromatic content than IPW and PCPW liquids. As a result, the cetane index of the PWPW liquids is the higher one, but the other two pyrolysis liquids also have an appropriate cetane index for their use in diesel combustion engines.

Other diesel properties related to the combustion process is the high heating value (HHV), which gives an idea of the thermochemical potential of a compound, representing the released energy in a complete combustion reaction with sufficient air. Although HHV is not specified in diesel fuel standards, high values of this property ensure the feasibility of using it as a fuel. As shown in Table 7, pyrolysis liquids obtained from the three feedstocks (IPW, PCPW, and PWPW) exhibited values of HHV very close to diesel, heavy fuel oil, or other fuels (gasoline, kerosene, furnace oil, etc.) [24,35,77], thus confirming their combustion potential.

### *3.2.2 Polycyclic aromatic hydrocarbons, sulfur, water and Cl content*

As noted earlier, a high content in aromatic compounds results in a poor cetane index in a fuel. Furthermore, particulate emission in diesel engines is directly related to PAH content [84]. Consequently, PAH content is limited by the EN 590:2014 + A1:2017 standard [38] to 8 (wt. %), which is higher than the values obtained for the three types of pyrolysis liquids.

The presence of sulfur in diesel fuel forms  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_3$  during the combustion process, which are then released into the atmosphere. These gases react with water to form sulfates and acid rain, which is harmful to the environment [85]. Moreover, current treatment technologies for the emissions of the diesel engine exhaust gases are based on catalytic converters, whose efficacy is severely affected by sulfur level [86]. For these reasons, the sulfur level is strongly limited to 10 mg/kg for automotive diesel. This value is slightly

lower than the values obtained for IPW liquids (16.5 mg/kg) and PCPW liquids (19.0 mg/kg). However, PWPW liquids with a sulfur content of 4.4 mg/kg meet this standard, so it can be concluded that PWPW would be a more suitable feedstock regarding sulfur content. These results, very close or under the requirements, indicate that the sulfur content is not expected to be a problem for the use of the liquids as diesel fuel.

All fuels have a certain tendency to contain a higher or lower quantity of water, depending on their nature and room temperature. Water causes several problems in engines and other combustion devices like combustors, turbines, or boilers, e.g., corrosion in the fuel feeding system or filter silting because of water crystal formation or microbiological growth in the interphase fuel/water [87]. Considering these drawbacks, fuels that do not meet the water content requirement are directly considered out of specifications, and their use is automatically discarded. As can be observed in Table 7, the water contents in all of the pyrolysis liquids meet the value required by diesel automotive standards.

Pyrolysis liquids obtained from plastic waste often contain chlorinated compounds because of the presence of chlorine in plastic additives. It is very detrimental either to use such liquids directly as fuels [88] or to supply them to the petrochemical industry [89]. In addition, inorganic chlorine could be a cause of corrosion in the engine, while organic chlorine may become a source of harmful substances [90]. The chlorine detected in the IPW, PCPW and PWPW liquids was always below 8 ppm (Table 7). Note that this value is an ultralow-level content, even compared to other chlorine low-level pyrolysis liquids, which have been previously dechlorinated [88,90], and have been identified as a suitable feedstock for refineries [91].

### *3.2.3. Lubricity*

This property is a measurement of the fuel's own lubrication capacity necessary for different parts of the engine. This capacity is not directly related to the viscosity of the fuel but severely influenced by some components. Oxygenated, nitrogenated and sulfurated polycyclic aromatic hydrocarbons enhance the lubricity of the fuel [92]. In the absence of these substances, olefinic hydrocarbons are good lubricants, whereas the lubricity of the paraffinic hydrocarbons is poor [93]. As shown in Table 4, the IPW, PCPW, and PWPW liquids have relatively high olefin content, so it is expected to find a product with good lubricant properties. This fact has been confirmed by the results obtained for wear scar at 60 °C (Table 7). As can be seen, the three pyrolysis liquids exhibited lubricities that fulfill the automotive diesel requirements ( $< 460 \mu\text{m}$ ). In particular, PCPW liquids present a better lubricity (317  $\mu\text{m}$ ) than the other two liquids (IPW liquids: 362  $\mu\text{m}$ ; PWPW liquids: 377  $\mu\text{m}$ ), probably due to the higher content in olefins of PCPW liquids. This observation allows confirming that olefins are the main lubricant compounds in the pyrolysis liquids, thus discarding the noticeable presence of other substances, which may have a great influence on lubricity.

### *3.2.4. Total acid number*

Acid compounds present in diesel may become salts by reaction with Ca, Na or K ions, which could be found at a trace level [93]. These salts cause clogging problems in filters and injectors [94]. Therefore, and despite not being a specified parameter by legislation or standard, it is important to control the acid number in an adequate value. As can be seen in Table 7, the results obtained with respect to acid number for the three pyrolysis liquids ( $< 1,5 \text{ mg KOH/g}$ ) are in the range of those typically reported for commercial diesel fuel. Therefore, it is not expected to cause operational problems [95]. However, the

acid number must be controlled at all time in this kind of products due to a possible liquid degradation that may lead to an acidity increment. Note that an increase in TAN value would affect metal corrosion and elastomer degradation negatively [96]. Considering this, 2 weeks after the first analysis, additional acid number measurements were carried out for the three pyrolysis liquids, obtaining total acid number values similar to the original ones (e.g. PWPW liquids: 1.25 mg KOH/g after 2 weeks vs. 1.30 mg KOH/g). This fact confirms the stability of the samples regarding acidity.

### *3.2.5. Distillation curve*

As noted earlier, a distillation curve test results in a curve that represents the percentage of recovered volume versus boiling temperature. Due to the importance of a distillation curve shape and its implication in engine performance, the distillation curve is a valuable metric measurement of the overall volatility and driveability of a fuel [97]. Elevated final boiling points indicate long combustion times, incomplete combustion of heavy hydrocarbons that leads to deposits and smoke formation increment, and poor atomization of the fuel/air mixture, which causes a decrease in the engine power and an increase in the fuel consumption [98]. On the other hand, high-volatile diesel fuels may present vapor lock problems and poor atomization of the fuel/air mixture [99]. The light range of a distillation curve has little influence on engine performance, so it is not directly limited up to 65 % (in vol.), but no more than 65 % (in vol.) of the diesel fuel has to be recovered at temperatures below 250 °C. As can be observed in Table 7, this requirement is fulfilled by all of the samples. However, it is important to indicate that this fact does not guarantee that the liquid product meets other key diesel fuel limits, such as density and flash point specification, which are indirectly limited by the content in light hydrocarbons. In the case of diesel fuel, the most important restrictions are in the medium to high range of the

boiling temperature curve (mainly temperatures involving the 65 – 95 % range of the recovered liquid volume) to limit the content in heavy hydrocarbons. For automotive diesel, these limits are 350 °C for 85 % and 360 °C for 95 % of the recovered volume of liquids. For class B diesel, the first limit is also 350 °C for 85 % of the liquid volume, but it is slightly higher for the second limit, 370 °C, for 95 % of the liquid volume. According to the results in Table 7, it can be observed that IPW liquids meet the first restriction for automotive diesel but not the second one. As can also be seen, the final boiling point (FBP) for the IPW liquids was 365 °C, which corresponds to a value of 91.5 % (vol. %) of the liquid recovered; therefore, the temperature for a theoretical 95 % recovered liquid volume would be more than 360 °C (automotive diesel limit), and probably more than 370 °C (class B diesel limit). The PCPW and PWPW liquids meet neither the first nor the second limit, presenting very high temperatures for the 95 % recovered liquid volume (> 420 °C). As can be concluded from the data obtained in the distillation curve tests (Table 7), it can be extracted that there is a fraction present in the pyrolysis liquids too heavy to be used it directly in diesel engines as automotive or class B diesel. Therefore, there is need to include a separation step (i.e., distillation) to decrease the content in heavy hydrocarbons. The limit of heavy hydrocarbons is less restrictive for the use of diesel as domestic heating diesel (class C), which is a product of a slightly lower quality than the other two types of diesel [100]. The pyrolysis liquids obtained from the three feedstocks fulfill the distillation curve requirements for class C diesel (Table 7).

### *3.2.6. Density*

This parameter has a great influence on the internal combustion engine regulation since injection systems work on a volumetric basis. Variations in density lead to variations in mass of the fuel introduced to the combustion chamber, which means a variation in the



air/fuel ratio. To control this complex system, the loop control in diesel engines uses density as the control variable [101]. Therefore, the allowed range of density values for automotive diesel fuel is very restrictive (820-845 kg/m<sup>3</sup> at 15 °C). As can be observed in Table 7, the density values of all of the pyrolysis liquids studied are slightly lower than 820 kg/m<sup>3</sup>, resulting in slightly lighter compounds than diesel. However, it is important to note that this property could be improved by removing the lightest compounds present in the pyrolysis liquids through distillation, among other alternatives.

### *3.2.7. Flash point*

The flash point (FP) is the lowest temperature at which the application of an ignition source causes the vapor of a sample to ignite and the flame to propagate across the surface of the liquid under specified conditions [102]. It can be used for evaluating the tendency of a compound to form flammable mixtures with air in controlled laboratory conditions. It is an important parameter for the handling, storage and safety of fuels, as it gives an indication of fire risk in storage under ambient conditions [103]. The more the number of light hydrocarbons a sample has, the lower the FP is. Regarding this parameter, the results obtained for the three pyrolysis liquids (Table 7) were found to be clearly out of diesel specifications (< 25 °C vs. > 55 °C for automotive diesel). This fact is due to the presence of very light compounds in all of the samples. These considerations about the value of FP are in accordance with the results from *simdist* analysis, which revealed a considerably light fraction that distills at temperatures below 180 °C (about 33 - 38 % depending on the feedstock). This observation is also in agreement with the values obtained for density (lower than automotive diesel fuel limit). To accomplish the limits required for FP, the content in the lightest compounds should be decreased by distillation.

### *3.2.8. Cold filter plugging point*

The cold filter plugging point (CFPP) is a critical property that predicts the lowest temperature at which a fuel freely flows through filters in diesel engine systems. The CFPP data obtained for IPW, PCPW, and PWPW liquids were 10, 25 and 22 °C, respectively (Table 7). These values are very high and totally out of specifications, probably due to the high content in long-chain paraffinic constituents with high-melting points [25]. The presence of polar/acidic structures, typical in biodiesel coming from biomass, also causes poor cold properties [102, 104], but these types of compounds are not expected to be found in pyrolysis liquids from polyolefins. Similar to flash point and density cases, one option to improve this property would be by means of a distillation process, directed to remove the heaviest compounds responsible for the filter plugging. In case distillation is not enough to solve this drawback, other options could be considered, such as the blending of the liquid product with conventional petroleum diesel [101] or the use of additives [105]. Both alternatives have also been investigated in this study.

It is also important to note that the CFPP parameter has a great influence on the diesel yield obtained by distillation of pyrolysis liquids or crude oil, since it will limit the final boiling point temperature to a greater or lesser extent depending on the heavy paraffin content.

### *3.2.9. Kinematic viscosity*

Kinematic viscosity is a physical magnitude that provides an indication about the flowing tendency of a substance. In combustion engine systems, it is markedly important because it has a direct influence on the injection system, which has to produce fuel atomization to ensure a homogeneous mixture between fuel and air in the combustion

chamber. High viscosity values lead to poor atomization performance due to excessively big drops of liquid. In contrast, low viscosity hampers distribution of fuel across the combustion chamber, causing non-homogeneous mixtures [101]. As can be observed in Table 7, none of the pyrolysis liquids obtained from the URBASER PtO process is between the limits established by the EN590:2014 + A1:2017 standard [38]. According to this standard, the values of kinematic viscosity are required to be in the range from 2.0 to 4.5 mm<sup>2</sup>/s. However, the kinematic viscosity values of IPW, PCPW and PWPW liquids are lower than 2.0 mm<sup>2</sup>/s (Table 7). As is known, kinematic viscosity increases with chain length in aliphatic hydrocarbons [106]. This fact, together with the absence of oxygen or other heteroatoms in the liquids, indicates that the lighter hydrocarbons present in the samples are responsible for the low values of kinematic viscosity observed. In the same way as the other properties previously discussed, it is also necessary to carry out distillation of the pyrolysis liquids to meet the kinematic viscosity limits required by the automotive diesel standard.

#### *3.2.10. Bromine number*

The determination of the bromine number in hydrocarbons is a common analysis made in petrochemical industries [42] to determine the content in olefinic double bonds present in a hydrocarbon-based sample [107]. According to the results in Table 7, the bromine numbers obtained for the pyrolysis liquids were 39.6, 40.0, and 31.0 g Br<sub>2</sub>/100 g for IPW, PCPW, and PWPW liquids, respectively. These values can be considered as moderate compared to the bromine numbers of similar liquid products, higher than 50 [76]. The presence of high contents in olefins causes oxidative instability, leading to the formation of gums [76]. Therefore, the olefin content in pyrolysis liquids should probably be reduced so as to be used as diesel fuel. In this sense, catalytic hydrogenation would be an

alternative. However, it also has to be taken into account that while more olefins are converted into paraffins, the product becomes more stable but also less lubricant. Therefore, a balance should be reached. With the contents in olefins mentioned above, the addition of an antioxidant, like butylated hydroxyl-toluene (BHT), may be a cost-efficient alternative to improve the oxidative stability without losing lubricant properties [108].

In view of a whole assessment of the pyrolysis liquids as fuel and considering the limits shown in Table 7 for the EN 590:2014 + A1:2017 standard [38], as well as RD 61/2006 [78] and RD 1088/2010 [79], it can be concluded that none of the three feedstocks (IPW, PCPW, and PWPW) allows obtaining pyrolysis liquids that can be used directly as diesel fuel. Despite the fact that all pyrolysis liquids exhibited good fuel properties, there is a lack of consistency to reach automotive diesel, class B diesel, or class C diesel status because some specifications are not fulfilled. The values of density, distillation curve, kinematic viscosity, flash point and CFPP did not meet the limits required for automotive and class B diesel. Regarding class C diesel, with not so rigorous limits, it was found that the pyrolysis liquids met density, distillation curve, and kinematic viscosity specifications, but the value of the flash point was too low and the CFPP was too high. It is important to note that all of the properties that must be improved to meet diesel standards have a common factor: their enhancement can be attained by means of an optimized distillation process. The results of the distillation experiments are discussed in the next section.

### *3.3. Diesel distillation cuts*

Commercial diesel has a typical distillation cut between 160 – 360 °C [81]. As it has been discussed earlier, the main fraction of hydrocarbons in the pyrolysis liquids obtained from IPW, PCPW, and PWPW is in the range from 180 to 380 °C, representing more than 50 % of the liquid volume. This range of boiling temperatures corresponds to typical diesel fuel. In addition, the removal of the lightest and heaviest fractions from the pyrolysis liquids may improve the density, distillation curve, kinematic viscosity, flash point, and CFPP. This fact is a key point to meet automotive diesel standards. In this sense, the distillation conditions should be optimized because the values of these properties are strongly influenced by the boiling point of the compounds present in the resulting hydrocarbon mixture, so small changes in the lower or higher boiling points may produce great variations on them. Taking this into account, several distillation tests were carried out varying the initial and final boiling points in order to comply with the maximum parameters according to automotive diesel standards. PWPW liquids were used to carry out these tests, because this feedstock seems to produce the better product in terms of sulfur content, and no other substantial differences were observed compared to the liquids obtained from IPW and PCPW. The properties, more clearly influenced by boiling points, were analyzed for the different diesel range cuts obtained from the distillation of PWPW liquids. The results obtained are summarized in Table 8.

**Table 8.** Properties obtained from different diesel range cuts of distilled PWPW pyrolysis liquids, according to the EN 590:2014 + A1:2017 standard [38] (automotive diesel) and RD 61/2006 [78], and RD 1088/2010 [79].

		Theoretical cut temperatures (°C)									
Properties by EN 590:2014 + A1:2017 standard, RD 61/2006, and RD 1088/2010		RD	Units	160	– 160	– 180	– 180	– 190	– 190	– 210	–
		UPD1	UPD2	UPD3	UPD4	UPD5	UPD6	UPD7			
Density, 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	799	802	806	807	807	807	804			
Flash point	°C	62	63	80	78	73	83	88			
Cold Filter Plugging Point	°C	- 10	1	2	4	2	3	2			
Distillation	°C										
65 % recovered (vol. %)		272	290	297	300	303	301	262			
80 % recovered (vol. %)		295	316	321	324	318	326	297			
85 % recovered (vol. %)		304	326	339	333	335	334	318			
95 % recovered (vol. %)		325	350	353	355	347	360	356			

As can be seen in Table 8, a liquid product similar to automotive diesel was obtained by distillation of the PWPW pyrolysis liquids. This product has been referenced as Urbaser PtO diesel (UPD). Note that all of the diesel cuts obtained (UPD1-UPD7) meet the requirements concerning the distillation curve according to EN 590:2014 + A1:2017 standard [38]. In addition, it can be observed that the 95 % recovered liquid volume for the diesel cuts with theoretical final boiling points of 390 and 395 °C (UPD2-UPD7) is

very close to the limit established by the standard ( $< 360$  °C). This observation indicates that the final boiling point has reached the limit and then the maximum content in heavy compounds. Therefore, an increase of the upper distillation cut temperature would lead to noncompliance with this parameter. On the other hand, it can be observed that the removal of heavy compounds from PWPW pyrolysis liquids also improves the CFPP. This value was decreased from 22 °C for the PWPW pyrolysis liquids to 1-4 °C for the diesel cuts with final boiling points of 390 and 395 °C (UPD2-UPD7). However, it is important to indicate that these values do not meet the RD 61/2006 regulation [78], neither for winter (CFPP  $< -10$ ) nor for summer (CFPP  $< 0$ ). Only UPD1 presented a CFPP value in agreement with the legal requirements, but it was necessary to decrease the final boiling point to 360 °C, with the subsequent liquid yield reduction.

Regarding the light part of the distillation curve, it is important to note that the flash point has been improved for all diesel cuts. As can be observed in Table 8, the FP values were increased from  $< 25$  °C for the pyrolysis liquids to temperatures higher than 55 °C (automotive diesel specification). This increase was due to the removal of the lightest compounds. Although this fact also had a positive impact on density, none of the diesel range cuts reached the lower limit required by the automotive standard for diesel (820 kg/m<sup>3</sup>). The inclusion of heavy compounds would be required to reach this value. However, there is no option to increase the content in heavy compounds by distillation due to the final boiling point limit. This value is restricted to 390 or 395 °C to meet the temperature requirement of 95 % recovered liquid volume established by automotive diesel standards.

### *3.4. Diesel mixture*

The distillation of the PWPW pyrolysis liquids in the diesel range allowed one to improve some properties, but density and CFPP were still out of specifications for automotive and class B diesel. As it has been mentioned previously, the blending of the pyrolysis liquids with conventional petroleum diesel or the use of additives is a potential option to meet the required value of CFPP. In this sense, an additive to improve CFPP, a key property for engine performance, was added to UPD4 in a concentration of 1000 ppm (UPD4A). Table 9 shows the results obtained for UPD4A according to the EN 590:2014 + A1:2017 standard [38]. As expected, the density did not improve with the use of additives. The value of density could be enhanced only by mixing the UPD with other heavier products; thus, the blending solution seemed to be the best alternative to improve both properties simultaneously. In order to assess this alternative, UPD4 was blended with a commercial automotive diesel (CD) as this diesel cut presents a wider theoretical cut temperature range and the highest density value. UPD1 also seemed to be a good option to blend with commercial diesel because of its low CFPP, but it was discarded due to the low theoretical cut temperature range (low diesel fraction yield from pyrolysis liquid distillation).

As density is an additive property, to reach a value of  $823 \text{ kg/m}^3$  (above the limit value of  $820 \text{ kg/m}^3$  established for automotive diesel), UPD4 and commercial diesel (CD) were blended in a ratio of 50/50 (wt. %). The blend was also improved with a CFPP additive (1000 ppm). The properties of the blend with additives (CDUPD4A) were analyzed using the EN 590:2014 + A1:2017 standard [38] as a reference. Table 9 shows the results obtained for the UPD4/commercial diesel blend with additives (CDUPD4A) and the commercial diesel (CD) used for the blend.



**Table 9.** Properties of the UPD4 with additives (UPD4A), the UPD4/commercial diesel blend with additives (CDUPD4A) and the pristine commercial diesel (CD) and the properties limits by the EN 590:2014 + A1:2017 standard [38], RD 61/2006 [78], and RD 1088/2010 [79].

Properties by EN 590:2014 + A1:2017 standard, RD 61/2006, and RD 1088/2010	Units	Limits [38,78,79]		Commercial diesel/			
		Automotive diesel	Class diesel	C	UPD4 with additives	UPD4 blend with additives	Commercial diesel
					UPD4A	CDUPD4A	CD
Cetane number		≥ 51	n/a		66.1	62.1	51.5
Cetane index		≥ 46	n/a		67.2	58.9	51.6
Density, 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	820/845	< 900		807	823	839
Polycyclic aromatics hydrocarbons	wt. %	≤ 8	n/a		2.6	3.1	3.5
Sulfur	mg/kg	≤ 10	≤ 1000		7.0	6.9	6.0
Distillation:	° C						
65 % recovered (vol. %)		≥ 250	≥ 250		297	299	299
80 % recovered (vol. %)		n/a	≤ 390		321	324	323
85 % recovered (vol. %)		≤ 350	n/a		329	332	331
95 % recovered (vol. %)		≤ 360	n/a		353	356	357
Kinematic viscosity, 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	2.00/4.50	≤ 7.0		2.65	2.77	2.80
Flash point	° C	> 55	≥ 60		77	68	57
Cold Filter Plugging Point	° C				0	- 12	- 19
Winter (October 1 <sup>st</sup> – March 31 <sup>st</sup> )		≤ -10	≤ -6				
Summer (April 1 <sup>st</sup> – September 30 <sup>th</sup> )		≤ 0	≤ -6				
Pour point	° C		≤ 4		4	1	- 5
Carbon residue (in respect to 10 % v/v distillation residue)	(wt. %)	≤ 0.30	≤ 0.35		0.07	0.06	0.03
Wear scar, 60 °C	µm	≤ 460	n/a		418	322	224

Water and sediment content	(vol. %)	n/a	≤ 0.1	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Water content	mg/kg	≤ 200	n/a	40	40	40
Total contamination	mg/kg	≤ 24	n/a	31.1	16.5	< 12
Ash content	(wt. %)	≤ 0,01	n/a	< 0.001	< 0.001	0.001
Corrosiveness to copper (3 h, 50 °C)	scale	≤ class 1	≤ class 2	1A	1A	1A
Oxidative stability:						
Total insolubles	g/m <sup>3</sup>	≤ 25	n/a	8*	6*	2
Accelerated method	hour	≥ 20 <sup>1</sup>	n/a	41	> 20	-
Color	scale	≤ 2	blue <sup>2</sup>	L2.0	L2.0	L1.5
FAME content	(vol. %)	≤ 7	n/a	0.07	2.42	5.2
Clear and bright		pass	n/a	Meet	Meet	Meet

1 This method is only applicable for diesel fuel containing more than 2 % (vol.) FAME

2 Additivated with a dye for fiscal purposes

\*Additivated with 1500 ppm BHT

As can be observed in Table 9, UPD4A meets all of the parameter requirements established by the EN 590:2014 + A1:2017 standard [38], RD 61/2006 [78], and RD 1088/2010 [79] for class C diesel, with the exception of density, winter CFPP, and total contamination. It is important to notice that CFPP additives contain heavy compounds that lead to high results in total contamination test, and then the product could be considered free of solids or particles. Moreover, UPD4A is expected to be a good product for diesel engines considering that its cetane index is not excessively high [109]. It is also worth noting that automotive engines are designed to work with standardized fuels to fulfil environmental regulations, among others [110], but this does not mean that a nonstandard fuel cannot be used. A diesel fuel with good properties, like UPD4A, could

be admitted by an engine manufacturer without modifications in the engine or with some minor adjustments.

As expected, CDUPD4A can be considered a fully commercial product, meeting CFPP specifications for winter and summer, but not with a margin as wide as CD (- 19 °C for CD vs. - 12 °C for CDUPD4). Other key properties for engine performance and emissions, like the cetane index, PAH content, sulfur content or kinematic viscosity, among others, are quite similar between CDUPD4A and CD. Therefore, it can be concluded that the blend of UPD4 and commercial diesel with additives (CDUPD4A) is a high-quality product that meets all of the diesel fuel specifications, and thus it can be used in automotive diesel engines.

#### 4. Conclusions

Pyrolysis liquids obtained from industrial plastic waste (IPW) and two postconsumer plastic film waste (PCPW and PWPW) have been characterized by different techniques, including PONA analysis, simulated distillation and bromine number. In addition, parameters established by the EN 590:2014 + A1:2017 standard, RD 61/2006 and RD 1088/2010 were also analyzed to assess their potential use as automotive diesel fuel. To improve some key diesel properties, pyrolysis liquids were distilled in the diesel range and the liquid fractions were characterized according to automotive diesel standards. A blend of diesel obtained from pyrolysis liquids and commercial diesel (50/50 wt. %) was also prepared and analyzed.

The main conclusions obtained from this study can be summarized as follows:

- Pyrolysis liquids mainly consist of hydrocarbons in the diesel boiling point range (about 50 % in vol. in the range of 180-380 °C).

- Paraffins are the main components of the pyrolysis liquids. For IPW liquids, 72.2 wt. % of the total paraffinic compounds are in the range of C7-C18, while these values were 67.6 and 66.8 wt. % for PCPW and PWPW, respectively.
- The content in paraffins turned out to be higher in liquids obtained from pyrolysis of post-consumer plastic film waste (PCPW: 50.5 wt. %; PWPW: 57.8 wt. %), in which LLDPE is the main component. Paraffins in pyrolysis liquids from IPW (LPDE: > 91 wt. %) were 38.7 wt. %.
- The relatively high content in paraffins and the low molecular weight of the pyrolysis liquids make this product highly desirable for the petrochemical industry to be used in different points of the crude refining process.
- There are no significant differences in olefin and aromatic contents of the IPW, PCPW, and PWPW liquids. These values are in the range of 18-23 wt. % and 14-19 wt. %, respectively. For IPW liquids, 80.7 wt. % of total olefins are in the range of C6-C15, while these values were 74.5 and 73.2 wt. % for PCPW and PWPW, respectively.
- Thermal degradation of PCPW and PWPW resulted in liquids with a lower content in naphthenes than IPW (~ 8-9 wt. % vs. 26.4 wt. %), mainly due to differences in polymer composition of the raw materials.
- The origin of plastic film waste (industrial or post-consumer from mixed MSW) had a negligible influence on the hydrocarbon distribution according to the boiling point ranges.
- The cetane index was higher in PWPW liquids than PCPW and IPW, mainly due to the higher content in paraffins. The values obtained for all of the pyrolysis liquids (56-66) were observed to be very close to commercial diesel. The energy content

values of IPW, PCPW and PWPW liquids (HHV: 46-48 MJ/kg) were also similar to diesel fuel.

- IPW, PCPW, and PWPW liquids exhibited ultralow-level content in chlorine. The sulfur content in PWPW liquids was lower than the limit established by the diesel automotive standard (4.4 mg/kg vs. 10 mg/kg). These values for PCPW and IPW were slightly higher (19.0 and 16.5 mg/kg, respectively).
- Diesel specifications for the PAH content, water content and lubricity properties were met by IPW, PCPW, and PWPW liquids. The values of TAN were also in the range of commercial automotive diesel.
- Density, distillation curve, kinematic viscosity, flash point, and cold filter plugging point of the pyrolysis liquids were found to be not within diesel specifications. This prevents their direct use as automotive diesel fuel.
- Distillation of the pyrolysis liquids in the diesel range allowed obtaining a liquid product that met the standard requirements for automotive diesel, with the exception of density and CFPP.
- The blending of Urbaser PtO diesel (UPD) with commercial diesel in a 50/50 (wt. %) ratio meets the 21 parameters required by the standard for a product to be marketed and used as automotive fuel in diesel engine vehicles. This strategy becomes a successful option for converting the pyrolysis liquids into a high-quality product that allows contributing to the circular economy.

#### AUTHOR INFORMATION

##### **Corresponding Author**

\* E-mail address: [ajgala@urbaser.com](mailto:ajgala@urbaser.com)

## ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the financial support of the Centre for the Development of Industrial Technology (grant number IDI – 20150730) and the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Spain) (grant number DI – 16 – 08700).

## SUPPORTING INFORMATION

**Supporting information file1:** Pictures and properties of the feedstock used to obtain the pyrolysis liquids.

**Supporting information file2:** Simulated distillation curves of the three pyrolysis liquids and detailed information of 2D-GC measurements.

## REFERENCES

- [1] **Al-Salem, S. M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2009.** Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*. 29, 2625 – 2643. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>
- [2] **Hestin, M., Faninger, T., Milios, L., 2015.** Increased EU plastics recycling targets: Environmental, economic and social impact Assessment. [https://www.plasticsrecyclers.eu/sites/default/files/BIO\\_Deloitte\\_PRE\\_Plastics%20Recycling%20Impact\\_Assesment\\_Final%20Report.pdf](https://www.plasticsrecyclers.eu/sites/default/files/BIO_Deloitte_PRE_Plastics%20Recycling%20Impact_Assesment_Final%20Report.pdf) (Accessed 29.05.2019).
- [3] **Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2017.** Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 73, 346 – 368. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>
- [4] **Park, K. B., Jeong, Y. S., Guzelciftci, B., Kim, J. S., 2019.** Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene. *Energy*. 166, 343 – 351. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.078>
- [5] **Wang, C. Q., Wang, H., Fu, J. G., Liu, Y. N., 2015.** Flotation separation of waste plastics for recycling – A review. *Waste Management*. 41, 28 – 38. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.027>
- [6] **Wong, S. L., Ngadi, N., Abdullah, T. A. T., Inuwa, I. M., 2015.** Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 50, 1167 – 1180. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.063>

- [7] **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 and Sustainable Energy Reviews*. 14, 233 – 248. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005>
- [8] **Plastics Europe, 2018.** *Plastics – the Facts 2018*. An analysis of European plastics production, demand and waste data. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/619-plastics-facts-2018> (Accessed 29.05.2019).
- [9] **Brems, A., Baeyens, J., Dewil, R., 2012.** Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context. *Thermal Science*. 16 (3), 669 – 685. <https://doi.org/10.2298/TSCI120111121B>
- [10] **Heydariaraghi, M., Ghorbanian, S., Hallajisani, A., Salehpour, A., 2016.** Fuel properties of the oils produced from the pyrolysis of commonly – used polymers: Effect of fractionating column. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 121, 307 – 317. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.010>
- [11] **EU, 2018.** Directive (EU) 2018/850 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 1999/31/EC on the landfill of waste (Text with EEA relevance) <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/es/TXT/?uri=CELEX%3A32018L0850> (Accessed 29.05.2019).
- [12] **Ellen MacArthur Foundation, 2016.** *The new plastics economy: Rethinking the future of plastics*. [https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/EllenMacArthurFoundation\\_TheNewPlasticsEconomy\\_Pages.pdf](https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/EllenMacArthurFoundation_TheNewPlasticsEconomy_Pages.pdf) (Accessed 29.05.2019).
- [13] **Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K., 2017.** Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 69, 24 – 58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
- [14] **Dahlbo, H., Poliakova, V., Mylläri, V., Sahimaa, O., Anderson, R., 2018.** Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland. *Waste Management*. 71, 52 – 61. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.033>
- [15] **Lazarevic, D., Aoustin, E., Buclet, N., Brandt N., 2010.** Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. *Resources, Conservation and Recycling*. 55(2), 246 – 259. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.09.014>
- [16] **Kunwar, B., Cheng, H. N., Chandrashekar, R. S., Sharma, B. K., 2016.** Plastic to fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 54, 421 – 428. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>

- [17] **Angyal, A., Miskolczi, N., Bartha, L., 2007.** Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 79, 409 – 414. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.031>
- [18] **Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A. J., Spencer, N., Jouhara, H., 2017.** Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*. 3, 171 – 197. <http://doi.org/10.1016/j.tsep.2017.06.003>
- [19] **Diaz-Silvarrey, L. S. Phan, A. N., 2016.** Kinetic study of municipal plastic waste. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41, 16352 – 16364. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.202>
- [20] **Singh, R. K., Ruj, B., Sadhukhan, A. K., Gupta, P., 2019.** Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1. Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism. *Journal of Environmental Management*. 239, 395 – 406. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.067>
- [21] **Khoo, H. H., 2019.** LCA of plastic waste recovery into recycled materials, energy and fuels in Singapore. *Resources Conservation and Recycling*. 145, 67 – 77. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.010>
- [22] **Al-Salem, S. M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2010.** The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*. 36, 103 – 129. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.09.001>
- [23] **Chen, D., Yin, L., Wang, H., He, P., 2015.** Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*. 37, 116 – 136. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.022>
- [24] **Sharma, B. K., Moser, B. R., Vermillion, K. E., Doll, K. M., Rajagopalan, N., 2014.** Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology*. 122, 79 – 90. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.019>
- [25] **Kalargaris, I., Tian, G., Gu, S., 2017.** The utilisation of oils produced from plastic waste at different pyrolysis temperatures in a DI diesel engine. *Energy*. 131, 179 – 185. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.024>
- [26] **Bagri, R., Williams, P. T., 2002.** Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 63, 29 – 41. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00139-5)
- [27] **Marcilla, A., Beltrán, M. I., Navarro, R., 2009.** Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 86, 78 – 86. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.026>



- [28] **Uddin, M. A., Koizumi, K., Murata, K., Sakata, Y., 1997.** Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polymer Degradation and Stability*. 56, 37 – 44. [http://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00191-7](http://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00191-7)
- [29] **Su, J., Fang, C., Yang, M., You, C., Lin, Q., Zhou, X., Li, H., 2019.** Catalytic pyrolysis of waste packaging polyethylene using AlCl<sub>3</sub>-NaCl eutectic salt as catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 139, 274 – 281. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.02.015>
- [30] **Zhou, Q., Zheng, L., Wang, Y. Z., Zao, G. M., Wang, B., 2004.** Catalytic degradation of low density polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites. *Polymer Degradation and Stability*. 84, 493 – 497. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.007>
- [31] **Onwudili, J. A., Insura, N., Williams, P. T., 2009.** Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86 (2), 293 – 303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>
- [32] **Sakata, Y., Uddin, 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 (1-2), 135 – 155. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00013-3)
- [33] **Williams, E. A., Williams, P. T., 1999.** The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70, 9 – 20. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199709\)70:1<9::AID-JCTB700>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199709)70:1<9::AID-JCTB700>3.0.CO;2-E)
- [34] **Yan, G., Jing, X., Wen, H., Xiang, S., 2015.** Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semibatch reactor under atmospheric pressure. *Energy and Fuels*. 29, 2289 – 2298. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef502919f>
- [35] **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 (7 – 8), 1032 – 1040. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.019>
- [36] **Joo, H., S., Guin, J. A., 1998.** Continuous upgrading of a plastics pyrolysis liquid to an environmentally favorable gasoline range product. *Fuel Processing Technology*. 57, 25 – 40. [http://doi.org/10.1016/S0378-3820\(98\)00067-8](http://doi.org/10.1016/S0378-3820(98)00067-8)
- [37] **Das, P., Tiwari, P., 2018.** The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel. *Waste Management*. 79, 615 – 624. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.021>
- [38] **European Committee for Standardization (CEN), 2017.** EN 590:2014 + A1:2017 – Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods. Work Item Number: 00019524.

- [39] **Fernández, E., Guerrero, M., Gala, A., 2020.** Procedimiento para convertir residuos plásticos en productos líquidos útiles en la industria petroquímica (URBASER, S.A.). Pending Patent P201931033.
- [40] **Corma, A., Martínez, C., Sauvanaud, L., 2007.** New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content. *Catalysis Today*, 127, 3 – 16. <https://doi:10.1016/j.cattod.2007.03.056>
- [41] **ASTM International, 2019.** D2889 – 19 standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. <https://doi.org/10.1520/D2887-19>
- [42] **Pasquini, C., Aquino, E. V., Reboucas, M. V., Gonzaga, F. B., 2007.** Robust flow – batch coulometric/biamperometric titration system: Determination of bromine index and bromine number of petrochemicals. *Analytica Chimica Acta*. 600, 84 – 89. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.12.039>
- [43] **ASTM International, 2017.** D1159 – 07(2017) standard test method for bromine numbers of petroleum distillates and commercial aliphatic olefins by electrometric titration. <https://doi.org/10.1520/D1159-07R17>
- [44] **ASTM International, 2017.** D7668-17 standard test method for determination of derived cetane number (DCN) of diesel fuel oils—ignition delay and combustion delay using a constant volume combustion chamber method. <https://doi.org/10.1520/D7668-17>
- [45] **ASTM International, 2016.** D4737 – 10 standard test method for calculated cetane index by four variable equation. <https://doi.org/10.1520/D4737-10R16>
- [46] **ASTM International, 2018.** D4052 – 18a standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter. <https://doi.org/10.1520/D4052-18A>
- [47] **European Committee for Standardization (CEN), 2016.** EN 12916:2016 Petroleum products. Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates. High performance liquid chromatography method with refractive index detection. Work Item Number: 00019516.
- [48] **European Committee for Standardization (CEN), 2011.** EN 20846:2011 Petroleum products. Determination of sulfur content of automotive fuels. Ultraviolet fluorescence method. Work Item Number: 00019355.
- [49] **ASTM International, 2018.** D86 – 18 standard test method for distillation of petroleum products and liquid fuels at atmospheric pressure. <https://doi.org/10.1520/D0086-18>
- [50] **ASTM International, 2019.** D445 – 19 standard test methods for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity). <https://doi.org/10.1520/D0445-19>

- [51] **ASTM International, 2018.** D93 – 18 standard test method for flash point by Pensky – Martens closed cup tester. <https://doi.org/10.1520/D0093-18>
- [52] **European Committee for Standardization (CEN), 2015.** EN 116:2015 Diesel and domestic heating fuels. Determination of cold filter plugging point. Stepwise cooling bath method. Work Item Number: 00019422.
- [53] **ASTM International, 2017.** D2500 – 17a standard test method for cloud point of petroleum products and liquids fuels. <https://doi.org/10.1520/D2500-17A>
- [54] **ASTM International, 2015.** D4530 – 15 standard test method for determination of carbon residue (micro method). <https://doi.org/10.1520/D4530-15>
- [55] **European Committee for Standardization (CEN), 2006.** EN ISO 12156-1:2006 Diesel fuel. Assessment of lubricity using the high – frequency reciprocating rig (HFRR). Part 1: Test method (ISO 12156-1:2006). Work Item Number: 00019486.
- [56] **ASTM International, 2016.** D2709 – 16 standard test method for water and sediments in middle distillate fuels by centrifuge. <https://doi.org/10.1520/D2709-16>
- [57] **European Committee for Standardization (CEN), 2000.** EN ISO 12937:2000 Petroleum products. Determination of water. Coulometric Karl Fischer titration method (ISO 12937:2000). Work Item Number: 00019173.
- [58] **European Committee for Standardization (CEN), 2014.** EN 12662:2014 Liquid petroleum products – Determination of total contamination in middle distillates, diesel fuels and fatty acid methyl esters. Work Item Number: 00019373.
- [59] **ASTM International, 2013.** D482 – 13 standard test method for ash from petroleum products. <https://doi.org/10.1520/D0482-13>
- [60] **ASTM International, 2018.** D130 – 18 standard test method for corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test. <https://doi.org/10.1520/D0130-18>
- [61] **European Committee for Standardization (CEN), 2017.** EN ISO 12205:1996 Petroleum products – Determination of the oxidation stability of middle-distillate fuels. Work Item Number: 00019152.
- [62] **European Committee for Standardization (CEN), 2014.** EN 15751:2014 Automotive fuels – Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel – Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method. Work Item Number: 00019431.
- [63] **ASTM International, 2012.** D6045 – 12 standard test method for color of petroleum products by the automatic tristimulus method. <https://doi.org/10.1520/D6045-12>
- [64] **European Committee for Standardization (CEN), 2014.** EN 14078:2014 Liquid petroleum products – Determination of fatty acid methyl ester (FAME) content in middle distillates – Infrared spectrometry method. Work Item Number: 00019446.

[65] **ASTM International, 2014.** D4176 – 04 standard test method for free water and particulate contamination in distillate fuels (visual inspection procedures). <https://doi.org/10.1520/D4176-04R14>

[66] **ASTM International, 2019.** D2887 – 19 standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. <https://doi.org/10.1520/D2887-19>

[67] **ASTM International, 2019.** D240 – 19 standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter. <https://doi.org/10.1520/D0240-19>

[68] **ASTM International, 2018.** D664 – 18e2 standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. <https://doi.org/10.1520/D0664-18E02>

[69] **ASTM International, 2016.** D7536 – 16 standard test method for chlorine in aromatics by monochromatic wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. <https://doi.org/10.1520/D7536-16>

[70] **Westerhout, R. W. J., Waanders, J., Kuipers, J. A. M., van Swaaij, W. P. M., 1998.** Recycling of polyethene and polypropene in a novel bench-scale rotating cone reactor by high-temperature pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 37, 2293 – 2300. <http://doi.org/10.1021/ie970704q>

[71] **Abbas-Abadi, M. S., Haghghi, M. N., Yeganeh, H., 2012.** The effect of temperature, catalyst, different carrier gases and stirrer on the produced transportation hydrocarbons of LLDPE degradation in a stirred reactor. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*. 95, 198 – 204. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.007>

[72] **Lee, K. H., 2007.** Pyrolysis of municipal plastic wastes separated by difference of specific gravity. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*. 79, 362 – 367. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.020>

[73] **Speight, J. G., 2011.** Chapter 3 – Hydrocarbons from petroleum, in: Speight, J. G., *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, Gulf Professional Publishing, pp. 85 – 123. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-18464-7>

[74] **Miandad, R., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I. M. I., Nizami, A. S., 2017.** Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 119, 239 – 252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017>

[75] **Serrano, D. P., Escola, J. M., Briones, L., Arroyo, M., 2017.** Hydroprocessing of the LDPE thermal cracking oil into transportation fuels over Pd supported on hierarchical ZSM-5 catalyst. *Fuel*. 206, 190 – 198. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.003>

[76] **Walendziewski, J., 2002.** Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment. *Fuel*. 81, 473 – 481. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00118-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00118-1)

- [77] **Khan, M. Z. H., Sultana, M., Al-Mamun, M. R., Hasan, M. R., 2016.** Pyrolytic waste plastic oil and its diesel blend: Fuel characterization. *Journal of Environmental and Public Health*. 2016, Article ID 7869080, 6 pages. <http://doi.org/10.1155/2016/7869080>
- [78] **Spain, 2006.** Real Decreto 61/2006 de 31 de enero de 2006, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. BOE núm. 41. Reference: BOE – A – 2006 – 2779. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2006-2779> (Accessed 18.07.2019).
- [79] **Spain, 2010.** Real Decreto 1088/2010, de 3 de septiembre, por el que se modifica el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, en lo relativo a las especificaciones de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburantes y contenido en azufre de los combustibles para uso marítimo. BOE núm. 215. Reference: BOE – A – 2010 – 13704. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2010-13704> (Accessed 18.07.2019).
- [80] **Min, K., Valco, D. J., Oldani, A., Kim, K., Temme, J., Kweon, C-B, M., Lee, T., 2019.** Autoignition of varied cetane number fuels at low temperatures. *Proceedings of the Combustion Institute*. 37 (4), 5003 – 5011. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.078>
- [81] **Urpi, J. L., 2008.** Capítulo 7 – Procesos y esquemas de refinado, in: Urpi, J. L. (Ed.), *Tecnología y Margen de Refinado del Petróleo*, Ediciones Díaz de Santos, pp. 205 – 383.
- [82] **Bezaire, N., Wadumesthrige, K., Ng, K. Y. S., Salley, S. O., 2010.** Limitations of the use of cetane index for alternative compression ignition engine fuels. *Fuel*. 89 (12), 3807 – 3813. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.013>
- [83] **Sarkar, D. K., 2015.** Chapter 3 – Fuels and combustion, in: Sarkar, D. K. (Ed.), *Thermal Power Plant: Design and Operation*, Elsevier, pp. 91 – 137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801575-9.00003-2>
- [84] **Li, Z., Liu, G., Cui, X., Sun, X., Li, S., Qian, Y., Jiang, C., Lu, X., 2018.** Effects of the variation in diesel fuel components on the particulate matter and unregulated gaseous emissions from a common rail diesel engine. *Fuel*. 232, 279 – 289. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.170>
- [85] **Mguni, L. L., Yao, Y., Liu, X., Yuan, Z., Hildebrant, D., 2019.** Ultra-deep desulphurization of both model and commercial diesel fuels by adsorption method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7 (2), 102957. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102957>
- [86] **Srivastava, V. C., 2012.** An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *Royal Society of Chemistry Advances*. 2, 759 – 783. <https://doi.org/10.1039/C1RA00309G>
- [87] **Sørensen, G., Pedersen, D. V., Nørgaard, A. K., Sørensen, K. B., Nygaard, S. D., 2011.** Microbial growth studies in biodiesel blends. *Bioresource Technology*. 102 (8), 5259 – 5264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.017>

- [88] **López, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A., 2011.** Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. Fuel Processing Technology. 92 (2), 253 – 260. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.008>
- [89] **Murata, K., Brebu, M., Sakata, Y., 2009.** The effect of PVC on thermal and catalytic degradation of polyethylene, polypropylene and polystyrene by a continuous flow reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 86 (1), 33 – 38. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.04.003>
- [90] **Uddin, A., Sakata, Y., Shiraga, Y., Muto, A., Murata, K., 1999.** Dechlorination of chlorine compounds in poly(vinyl chloride) mixed plastics derived oil by solid sorbents. Industrial and Engineering Chemistry Research. 38 (4), 1406 – 1410. <https://doi.org/10.1021/ie980445k>
- [91] **Lopez-Uribebarrenechea, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A., 2015.** Upgrading of chlorinated oils coming from pyrolysis of plastic waste. Fuel Processing Technology. 137, 229 – 239. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.015>
- [92] **Knothe, G., Steidley, K. R., 2005.** Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity. Energy and Fuels. 19 (3), 1192 – 1200. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef049684c>
- [93] **Omori, T., Tanaka, A., Yamada, K., Bunne, S., 2011.** Biodiesel deposit formation mechanism and improvement of Fuel Injection Equipment (FIE). SAE Technical paper. <http://doi.org/10.4271/2011-01-1935>
- [94] **Candeia, R. A., Silva, M. C. D., Filho, J. R. C., Brasilino, M. G. A., Bicudo, T. C., Santos, I. M. G., Souza, A. G., 2009.** Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel-diesel blends. Fuel. 88 (4), 738 – 743. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.015>
- [95] **Mostafa, S. S. M., El-Gendy, N. S., 2017.** Evaluation of fuel properties for microalgae *Spirulina platensis* bio-diesel and its blends with Egyptian petro-diesel. Arabian Journal of Chemistry. 10 (2), S2040 – S2050. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.034>
- [96] **Chandran, D., Ng, H. K., Lau, H. L. N., Gan, S., Choo, Y. M., 2017.** Deterioration of palm biodiesel fuel under common rail diesel engine operation. Energy. 120, 854 – 863. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.136>
- [97] **Ferris, A. M., Rothamer, D. A., 2016.** Methodology for the experimental measurement of vapor – liquid equilibrium distillation curves using a modified ASTM D86 setup. Fuel. 182, 467 – 479. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.099>
- [98] **Aydın, H., İlkılıç, C., 2012.** Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. Fuel. 102, 605 – 612. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.067>



- [99] **Maceiras, R., Alfonsín, V., Morales, F. J., 2017.** Recycling of waste engine oil for diesel production. *Waste Management*. 60, 351 – 356.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.009>
- [100] **Alonso, J. S. J., Sastre, J. A. L., Romero-Ávila, C., Romero, E. J. L., 2006.** Combustion of rapeseed oil and diesel oil mixtures for use in the production of heat energy. *Fuel Processing Technology*. 87 (2), 97 – 102.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.07.004>
- [101] **Aleme, H. G., Assunção, R. A., Carvalho, M. M. O., Barbeira, P. J. S., 2012.** Determination of specific gravity and kinematic viscosity of diesel using distillation curves and multivariate calibration. *Fuel Processing Technology*. 102, 90 – 95.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.016>
- [102] **Murphy, F., Devlin, G., McDonell, K., 2013.** The evaluation of flash point and cold filter plugging point with blends of diesel and cyn-diesel pyrolysis fuel for automotive engines. *The Open Fuels & Energy Science Journal*. 6, 1 – 8.  
<https://doi.org/10.2174/1876973X01306010001>
- [103] **Rashid, U., Anwar, F., Knothe, G., 2009.** Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Processing Technology*. 90 (9), 1157 – 1163.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.05.016>
- [104] **Sharma, B. K., Suarez, P. A. Z., Perez, J. M., Erhan, S. Z., 2009.** Oxidation and low temperature properties of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholysis of soybean oil and their blends with petroleum diesel. *Fuel Processing Technology*. 90, 1265 – 1271. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.06.011>
- [105] **Jeong, G. T., Park, J. H., Park, S. H., Park, D. H., 2008.** Estimating and improving cold filter plugging points by blending biodiesels with different fatty acid contents. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 13, 505 – 510.  
<https://doi.org/10.1007/s12257-008-0144-y>
- [106] **Knothe, G., Steidley, K. R., 2005.** Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*. 84 (9), 1059 – 1065.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.016>
- [107] **Escola, J. M., Aguado, J., Serrano, D. P., Briones, L., 2014.** Transportation fuel production by combination of LDPE thermal cracking and catalytic hydroreforming. *Waste Management*. 34 (11), 2176 – 2184. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.010>
- [108] **Khalife, E., Tabatabaei, M., Demirbas, A., Aghbashlo, M., 2017.** Impacts of additives on performance and emission characteristics of diesel engines during steady state operation. *Progress in Energy and Combustion Science*. 59, 32 – 78.  
<http://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.10.001>

[109] **Içingür, Y., Altiparmak, D., 2003.** Effect of fuel cetane number and injection pressure on a DI Diesel engine performance and emissions. *Energy Conversion and Management*. 44 (3), 389 – 397. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00063-8)

[110] **Faussone, G. C., 2018.** Transportation fuel from plastic: Two cases of study. *Waste Management*. 73, 416 – 423. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.027>



**Supporting information file1**



**Supporting information – Figure 1.** Colored plastic film waste bales recovered from mixed municipal solid waste at the Complex for Treatment of municipal Solid waste of Zaragoza (Urbaser facility).



**Supporting information – Figure 2.** White plastic film waste bales recovered from mixed municipal solid waste at the Complex for Treatment of municipal Solid waste of Zaragoza (Urbaser facility).



**Supporting information – Figure 3.** IPW: Industrial plastic waste provided by Granzaplast S.L. Plastics Recycling.



**Supporting information – Figure 4.** PCPW: Granules obtained from colored plastic film waste bales recovered from mixed municipal solid waste at the Complex for Treatment of municipal Solid waste of Zaragoza (Urbaser facility).

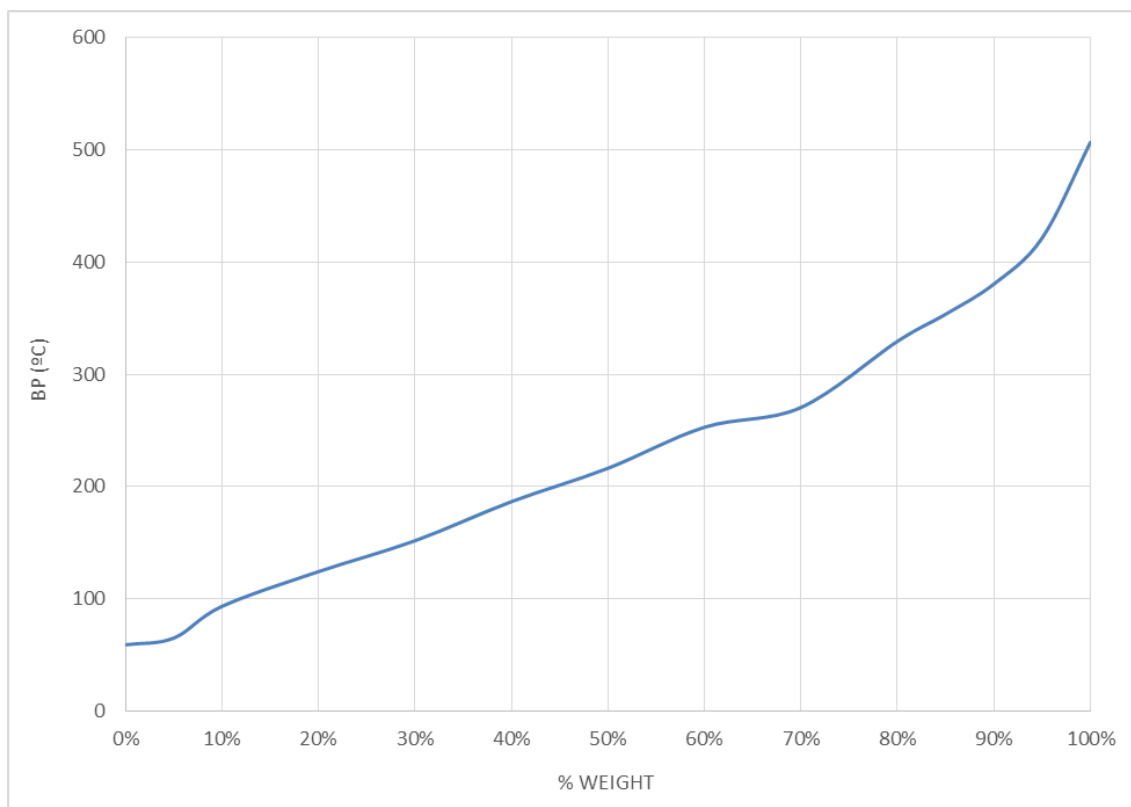


**Supporting information – Figure 5.** PWPW: Granules obtained from white plastic film waste bale recovered from mixed municipal solid waste at the Complex for Treatment of municipal Solid waste of Zaragoza (Urbaser facility).

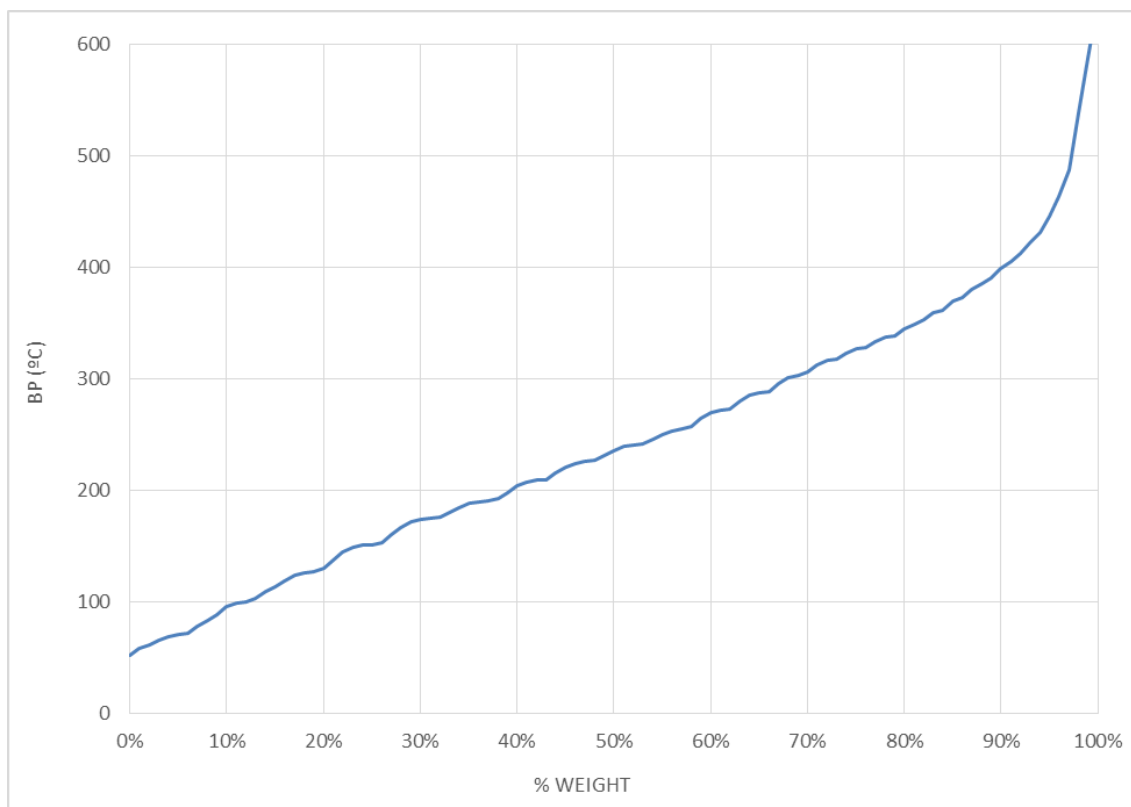
**Supporting information – Table 1.** Results from ultimate and proximate analyses of the three types of plastic waste used to produce pyrolysis liquids.

	IPW	PCPW	PWPW
Ultimate analysis (wt. %; dry basis)			
C	82.8	80.4	84.3
H	13.9	13.5	13.9
N	0.0	0.1	0.0
S	0.1	0.1	0.1
O*	0.2	0.5	0.2
Proximate analysis (wt. %; as received)			
Ash	1.0	5.4	1.0
Moisture content	0.2	0.1	0.1
Volatile matter	97.5	94.4	98.8
Fixed carbon	1.3	0.1	0.1

**Supporting information file2**

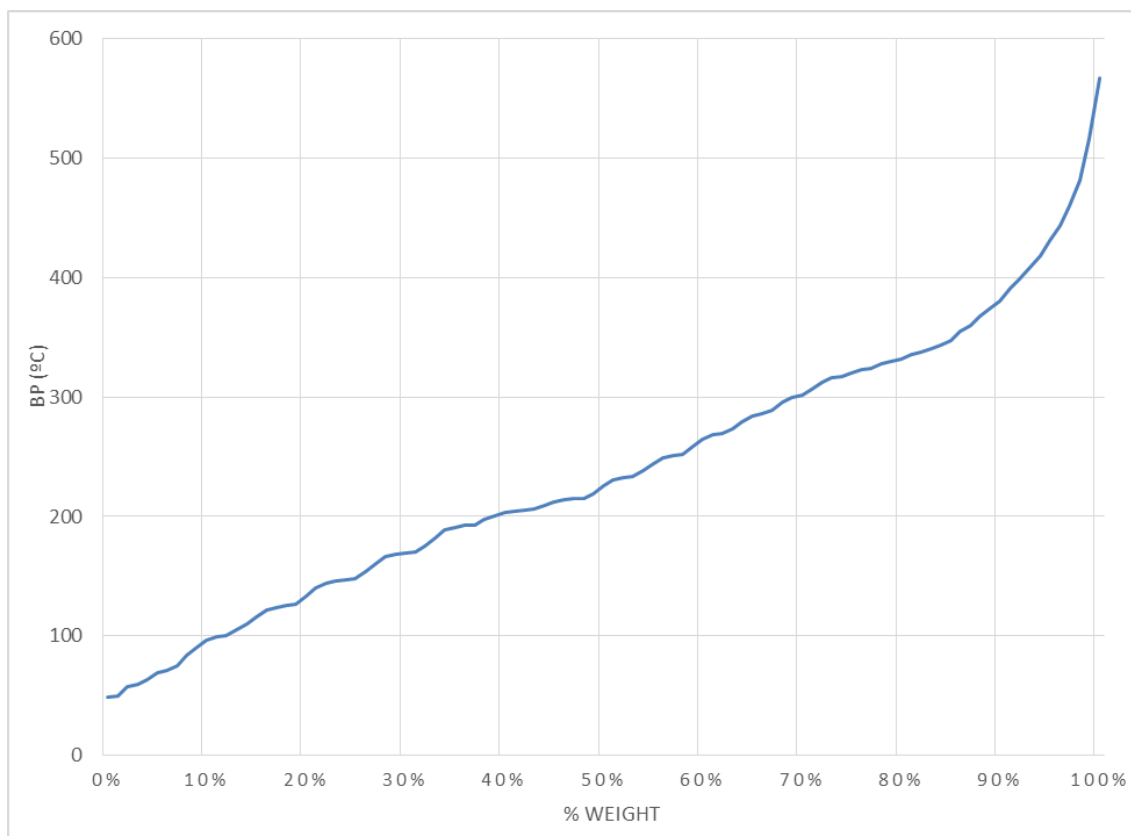


**Supporting information – Figure 1.** Simulated distillation curve obtained from IPW liquids.



**Supporting information – Figure 2.** Simulated distillation curve obtained from PCPW liquids.





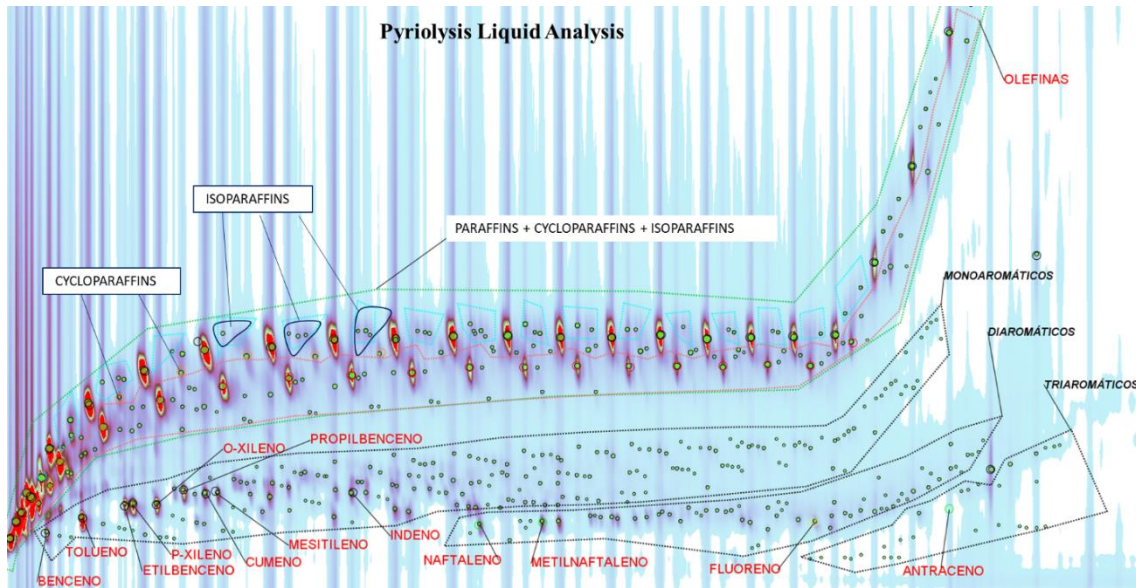
**Supporting information – Figure 3.** Simulated distillation curve obtained from PWPW liquids.

### Supporting information – GCxGC analysis

GCxGC analysis was done by using a gas chromatograph (Agilent GC system 7890A) coupled to a FID detector and a mass spectrometer (Agilent 5977A MSD). The analytical conditions employed in this study are given in Table 1:

**Supporting Information – Table 1.** Analytical conditions for GCXGC-FID/MS analysis.

<b>Injection volume</b>	1 $\mu$ L		
<b>Injector</b>	250 °C		
<b>Capillary Column 1</b>	HP-INNOWAX (30m x 0.25 $\mu$ m x 250 $\mu$ m)		
<b>Total flow</b>	10.8 mL/min		
<b>Split ratio</b>	25:1		
<b>Gas carrier:</b>	Air	H <sub>2</sub>	Make up (N <sub>2</sub> )
<b>Flow rate (ml/min)</b>	400	30	25
<b>Temperature</b>	50 °C during 1 min		
	2.5 °C/min until 250 °C		
	250 °C durante 69 min		
<b>Modulator</b>	4.5 s		
<b>Capillary Column 2</b>	DB-5 (5m x 250 $\mu$ m x 0.25 $\mu$ m)		
<b>Temperature</b>	65 °C during 1 min		
	2.5 °C/min until 260 °C		
	250 °C during 63 min		
<b>Detector (FID)</b>	300 °C / 100Hz		
<b>Detector (MS)</b>	Thermal aux 2 (MSD Transfer line 280 °C)		



**Supporting information – Figure 4.** Example of GCxGC-FID/MS analysis of pyrolysis liquid.

**Supporting Information – Table 2.** Main compounds distribution of pyrolysis liquid obtained from GCXGC-FID/MS analysis.

Paraffins		Olefins		Aromatics	
Lineal Paraffins	39.04	Lineal Olefins	19.02	Monoaromatics	12.80
Isoparaffins	8.98	Other olefins	8.13	Diaromatics	4.45
Cycloparaffins	2.51	-	-	Triaromatics	0.50
Other paraffins	4.56	-	-	-	-
<b>Total Paraffins</b>	<b>55.10</b>	<b>Total Olefins</b>	<b>27.15</b>	<b>Total Aromatics</b>	<b>17.75</b>



## **Capítulo 5**

# **Simulation-assisted design of a catalytic hydrogenation reactor for plastic pyrolysis fuels**



## 5.1. SINÓPSIS

En general, los líquidos de pirólisis obtenidos a partir de residuos plásticos requieren alguna etapa de *upgrading* antes de su utilización como combustible, ya que algunas de las propiedades de los líquidos de pirólisis se encuentran lejos de cumplir las especificaciones marcadas por el estándar EN 590:2014 + A1:2017 para su uso como combustible. Sobre todo, si el objetivo es obtener un combustible de calidad como es el diésel de automoción, cuyas especificaciones son más restrictivas que las de otros combustibles (fueloil, gasóleo de calefacción, diésel de uso marítimo, etc.). Uno de los procesos más utilizados para realizar este *upgrading* es el hidrotratamiento catalítico, ya que permite mejorar ciertas propiedades de los líquidos de pirólisis, como la estabilidad a la oxidación o el contenido en azufre, y cumplir con los requerimientos establecidos para los combustibles de mayor calidad como es el caso del diésel de automoción. En este contexto, el artículo “*Simulation-assisted design of a catalytic hydrogenation reactor for plastic pyrolysis fuels*” tiene como objetivo la utilización de herramientas de fluidodinámica computacional (CFD) y simulación avanzada para realizar una modelización que permita llevar a cabo el diseño de un reactor de hidrogenación catalítica de los líquidos de pirólisis obtenidos a partir de plástico film (principalmente PEBD) procedente de RSUs, con vistas a ser integrado en la planta piloto actual.

Las reacciones que se dan en el proceso de hidrotratamiento catalítico son en global exotérmicas y, por lo tanto, el control de la temperatura de reacción es un punto crítico. Teniendo en cuenta lo anterior, el diseño de reactor inicialmente propuesto consiste en un equipo multi-tubular en el que los hidrocarburos circulan por el interior de los tubos donde se ubica el lecho catalítico y el fluido refrigerante (aceite térmico) por la carcasa. Es importante destacar que los líquidos de pirólisis objeto del proceso de hidrotratamiento se producen en una planta piloto real por lo que el diseño del reactor catalítico se ha ajustado a la producción y características de esta instalación.

Para el desarrollo del modelo fluidodinámico se han considerado los caudales de los diferentes fluidos, las reacciones de hidrogenación de olefinas, la difusión de especies en fase gas y los fenómenos de transferencia de calor. Todas estas consideraciones junto con el diseño de reactor inicialmente propuesto han permitido desarrollar un modelo 3D detallado del comportamiento del equipo, que ha sido utilizado para estudiar la sensibilidad del sistema frente a los cambios de los principales parámetros de operación: el tiempo espacial, el caudal de líquido refrigerante (aceite térmico) y la relación entre el caudal de hidrógeno y el de los líquidos de pirólisis alimentados. Asimismo, se ha llevado a cabo un estudio termodinámico de los posibles cambios de fase que podrían producirse en el interior del reactor, con el objetivo de evitar problemas operacionales asociados a la condensación de los hidrocarburos, en especial a la temperatura de reacción óptima ( $\sim 375$  °C).

El contenido del artículo incluye además detalles y descripciones de los siguientes aspectos:

- Líquidos de pirólisis y mezcla modelo utilizada

- Modelo CFD (*Computational Fluid Dynamics*)
- Mallado del diseño propuesto
- Métodos termodinámicos

Los resultados obtenidos a partir de los análisis de sensibilidad del modelo 3D llevados a cabo para los principales parámetros de operación, así como los resultados del estudio termodinámico de cambio de fase, han permitido optimizar el régimen operacional y el diseño del reactor catalítico en términos de dimensiones y materiales de construcción.

## **5.2. REFERENCIA COMPLETA**

### **Simulation-assisted design of a catalytic hydrogenation reactor for plastic pyrolysis fuels**

Alberto Gala, David Catalán-Martínez, Marta Guerrero, José M. Serra

Fuel, In Press, Corrected Proof

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119400>

Publication Date: Available online 28 October 2020, 119400

Copyright © <2020>. This manuscript version is made available under the CC-BY-NC-ND 4.0 license. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>



### 5.3. VERSIÓN DE AUTOR POST-PRINT

## *Simulation-assisted design of a catalytic hydrogenation reactor for plastic pyrolysis fuels*

Alberto Gala<sup>a</sup>, David Catalán-Martínez<sup>b</sup>, Marta Guerrero<sup>a</sup>, José Manuel Serra<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Innovation, Technological Waste Innovation Centre (CIAM),

URBASER S.A., C/Azufre, 120, 50720 La Cartuja Baja (Zaragoza), Spain

<sup>b</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo

Superior de Investigaciones Científicas, 46022 Valencia, Spain.

\* Corresponding author

E-mail address: [jmserra@itq.upv.es](mailto:jmserra@itq.upv.es)

**Declarations of interest: none**

### **Abstract**

An enhancement of the properties of pyrolysis liquids (PL) from municipal plastic waste (mainly low-density polyethylene) by catalytic hydrotreatment is required to obtain automotive quality fuels. In this context, we report the design of a pilot catalytic hydrotreatment reactor using computational fluid dynamics (CFD). This modelling technique considered fluid flows, gas diffusion, olefin hydrogenation reactions, and heat transfer. The built model allowed the development of different sensitive analysis to evaluate the influence of spatial time, heat transfer fluid (used as a reactor coolant) and hydrogen/pyrolysis liquid ratio. Possible phase changes (from gas to liquid) were analyzed by a thermodynamic approach. The results showed that the refrigerant oil allows alleviating possible temperature gradients arising from the exothermic hydrogenation reaction. It was also found that the system can be optimized in order to minimize the

energy cost by adjusting the inlet temperature of the reactive gas (H<sub>2</sub>) and the refrigerant oil flow. Condensations in the reactive chamber could be avoided by working at intermediate pressures (40-60 bar) and/or increasing the feed of H<sub>2</sub>. Additionally, the results obtained with the CFD 3D model together with the condensation analysis allowed to optimize the operational regime and the pilot-reactor design in terms of dimensioning and construction materials.

**Keywords**

CFD, hydrotreatment, pyrolysis, LDPE, automotive fuels

## **1. Introduction**

In the last decades, the continuous increment in the consumption of plastic materials has brought about a great rise in the amount of plastic waste. The magnitude of the problem can be estimated considering the worldwide plastic production, which increased from 1.5 Mt in 1950 to 348 Mt in 2017 and it could triple in 2050 [1]. Note that if the current trend continues, 33 billion tons of plastic will be accumulated on the planet [2].

Approximately 70 % of European plastic waste (18.5 Mt/year) is not being recycled due to technical or economic reasons, and thus it is sent to landfill (27 %) or incinerated (42 %) [1]. These circumstances affect the environment negatively in terms of pollution and greenhouse gas emissions, as well as social perception regarding waste management, consumer's product industry, and policy makers [3,4]. Furthermore, this situation is really alarming because plastics are still high-value resources that can be reused or transformed into new feedstock or fuels at the end of their lifetime. Therefore, there is a need to combine mechanical recycling methods with alternative valorization options (i.e. chemical recycling) in order to manage the huge amount of plastic waste [3–5]. The combination of these technologies is emerging as the only way to comply with regulatory objectives (regarding waste disposal) to reduce the quantity of non-recycled plastic waste sent to landfill, and to develop a circular economy strategy [6].

Low-density polyethylene (LDPE) is the second most demanded plastic material worldwide, amounting to approximately 9 Mt in 2017 [1]. In this sense, it is clear the tremendous interest of a process that would allow the conversion of LDPE into a valuable product. One of the most promising options to valorize this kind of plastic waste is the production of fuels (i.e. automotive diesel) by means of a thermochemical process, and pyrolysis seems to be the predominant technology used. As has been reported in the literature [7], the pyrolysis of LPDE allows the conversion of the polymer into a liquid

similar to the diesel coming from petrochemical feedstock [8]. This process involves the thermal decomposition of large polymeric chains into smaller molecules at moderate to high temperatures (400-800 °C) in the absence of oxygen, thus obtaining very valuable products with high potential to be used as fuels or petrochemical feedstock [7,9,10]. Although the quantity and quality of the products depend on waste plastic composition and the parameters used in the process [10,11], pyrolysis is an appropriate process to maximize the liquid yield, as proved by several studies, which have reached above 75 % yield of liquids by processing polyolefins using catalytic or non-catalytic pyrolysis [12–20]. When LDPE is used as feedstock, pyrolysis liquids result in a product free from oxygenated compounds and with a relatively low heteroatom content. However, other properties (i.e. sulphur content, oxidative stability, density or flash point) prevent its direct use as automotive fuel [21]. Therefore, it is necessary an upgrading catalytic step (i.e. hydrotreatment) to enhance oxidative stability and to reduce sulphur content [22], and a distillation step [23] to reach a density and a flash point that meet the requirements for automotive diesel (class A) established by the EN 590:2014 + A1:2017 standard [24].

As has been reported [22,25], catalytic hydrotreatment looks promising for overcoming the pyrolysis liquid limitations associated with the high content in olefins, as well as to tune the properties of the fuels by choosing suitable catalysts and operation conditions. This process involves the treatment of the pyrolysis liquids with hydrogen in combination with a suitable solid catalyst at elevated temperatures and pressures [26,27], in order to remove sulphur and other impurities, as well as to increase the oxidative stability by decreasing unsaturated hydrocarbons. In hydrogen rich atmosphere, coke formation can be suppressed, and therefore the catalyst lifetime with high catalytic activity can be prolonged [28]. The design of the catalytic unit is very complex because the

hydrotreatment process is a strongly exothermic reaction, demanding a very precise control of temperature. To that end, computational fluid dynamics (CFD) approach [29–31] is a very powerful tool to get data from a hypothetical reactor before its construction, providing information about thermofluid-dynamic, heat and mass transfer [32], and thus guaranteeing that the reactor can be successfully designed and optimized to run in a real and in-operation plant. The finite element method or computational fluid dynamics is used to solve physical problems in engineering analysis and design [33]. Finite elements approach allows forward and complete analysis of a setup (for dynamic or steady states) considering the phenomena that take place and the properties of the materials. The methodology is based on a discretization of the geometry in interconnected nodes. The more complex the geometry and/or the process, the higher computational resources are required to carry on. The analysis of an engineering system usually requires the idealization of the system into a form that can be solved, the formulation of the mathematical model, the solution of the model, and the interpretation of the results.

The utilization of finite elements requires a validation step, which allows to demonstrate the model, and offering suitable predictions by comparing with the experimental results. Several studies are focused on the validation steps due to the high number of variables needed to model the process phenomena [34–36]. CFD models are usually used to find the optimal process conditions [37–40], evaluate the scale up, and design the final commercial setup [41].

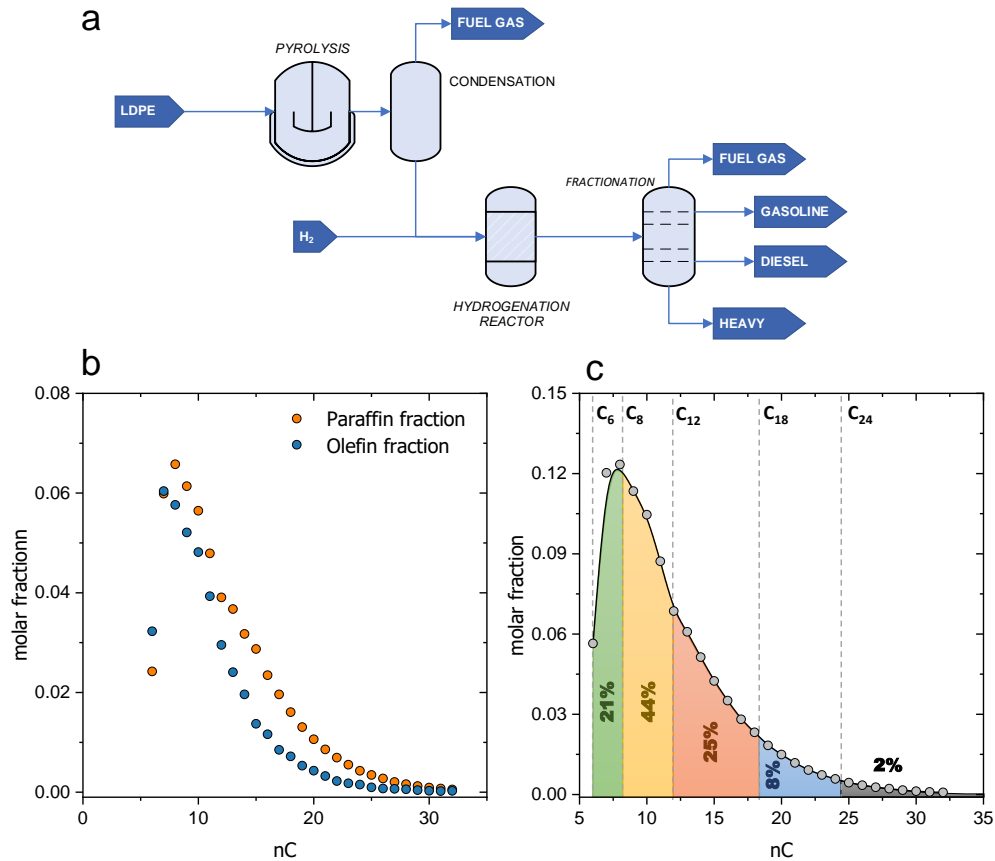
In this context, the aim of this paper is to design an adequate catalytic reactor to carry out the hydrotreatment of liquids (30 kg/h) coming from LDPE pyrolysis performed in a pilot plant [21], using a heat transfer fluid to ensure the operational temperature and isothermal performance. To accomplish this objective, advanced simulation tools have been used as support. This paper describes the CFD model that has been developed to optimize and

design the pilot catalytic hydrotreatment reactor to carry out the upgrading of the LDPE pyrolysis liquids. The model includes fluid flow, olefin hydrogenation reactions, diffusion of gas species, and heat transfer. A comprehensive sensitive analysis to assess the influence of the main operating parameters has also been performed, including spatial time, heat transfer fluid (used as a reactor coolant), and hydrogen/pyrolysis liquid ratio. Possible phase changes (from gas to liquid) have also been evaluated from a thermodynamic point of view.

## **2. Materials and Methods**

### *2.1. Urbaser pilot plant and pyrolysis liquid properties*

Urbaser company has recently developed a plastic-to-oil (PtO) process to carry out the chemical recycling of polyolefins recovered from municipal solid waste (MSW), obtaining a high-quality liquid product. In general terms, the pyrolysis process (Figure 1a) consists [21] of two clearly differentiated steps: (1) melting the plastic waste, and (2) thermal cracking procedure. During the pyrolysis process, the chains of LDPE, previously melted, crack into smaller pieces of liquid hydrocarbons to obtain a mixture of compounds (mainly paraffins, olefins and aromatics) ranging from 5 (C5) to 32 (C32) carbon atoms (Figures 1b and 1c). The properties analyzed for the pyrolysis liquids and some requirements for automotive diesel, according to the EN 590:2014 + A1:2017 standard [24], are shown in Table 1.



**Figure 1.** Composition of the liquids of pyrolysis of LDPE [21]. (a) Diagram of the process; (b) Molar fraction as a function of the carbon number of the olefin and paraffin fractions; (c) Total molar fraction as a function of the carbon number.

**Table 1.** Properties analyzed for the pyrolysis liquids (PL) from different pyrolysis batches and some requirements for automotive diesel (class A) according to European legislation [42].

Property	Test method	Regulatory Limits						
		min.	max.	PL1	PL2	PL3	PL4	PL5
Density at 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	ASTM D 4052-18a [43]	820	845	783	793	799	805	791
Flash point (°C)	ASTM D 93-18 [44]	55	-	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Oxidative stability (h)	EN 15751:2014 [45]	20	-	18.1	20.1	*	*	*
Sulphur content (mg/kg)	EN 20846:2011 [46]	-	10	12.4	12.9	19.0	16.8	4.4
Bromine number (g Br <sub>2</sub> /100 g sample)	ASTM D1159-07(2017) [47]	-	-	32.0	39.6	40.0	37.0	31.0

\* It was not possible to complete the test due to gum formation so the samples do not meet with this parameter

Table 1 summarizes the most important fuel properties required by international regulations together with the bromine number, which is a representative measurement of the content in olefinic double bonds present in a sample [48]. Considering the results in Table 1, it can be concluded that a traditional distillation step is necessary to obtain a hydrocarbon fraction in the diesel range that meets some parameters required by standards (i.e. density and flash point). However, the distillation step is not enough to improve other properties such as sulphur content, oxidative stability, and the bromine number. The last two parameters are related to the tendency of the olefins to form gums in the engine. All these properties could be improved using an upgrading treatment of the pyrolysis liquids, and then the distillation stage.

## *2.2. CFD model description*

The CFD model was built in Comsol Multiphysics v4.4. The olefin hydrogenation process is proposed to be carried out in a multi-tubular fixed-bed reactor (Figure 2) equipped with 37 catalyst-filled tubes within a shell, in which a heat transfer fluid circulates. Considering that the hydrogenation reactions in the tube catalyst beds are exothermic, thermal oil is used as a cooling fluid to provide optimal heat control and isothermal conditions, avoiding the occurrence of hotspots. The synthetic heat transfer fluid (DIPHYL<sup>®</sup>) is a eutectic mixture of 73.5 % diphenyl oxide (DPO) and 26.5 % diphenyl. The temperature range for its use in liquid phase is 12 to 400 °C. As can be seen in Figure 2, the internal diameter of the reactor shell is 344 mm and each reactor tube is 38 mm in internal diameter and 2000 mm in length.



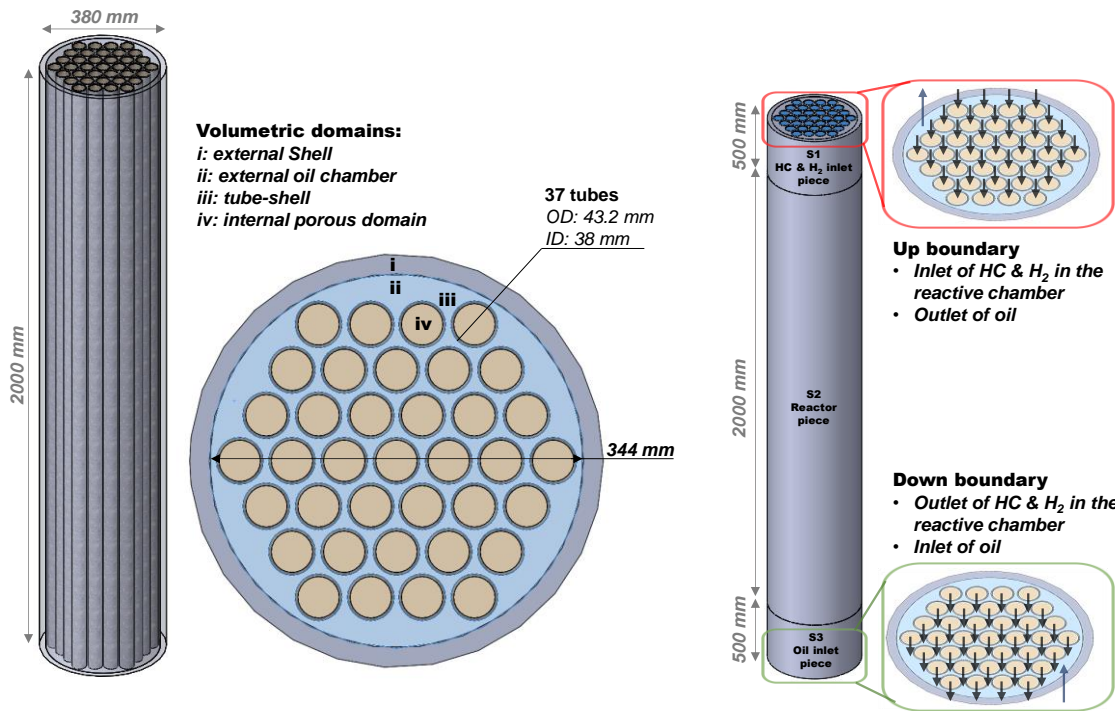


Figure 2. Setup used for the hydrogenation of olefins - Dimensions.

The fluid flow was modelled by means of Navier-Stokes equations with the Brickman correction for the catalytic porous medium of the internal tube domains (Table 2; eqs. 1-4 and 12-15). Regarding gas diffusion, the species transport phenomena were calculated with the average mixture method based on Maxwell-Stefan equations (Table 2; eqs. 5-7 and 16-18), and considering hydrogen and all the olefin and paraffin species (Figure 1). The diffusion coefficient was corrected by the ratio between the porosity and the porous bed tortuosity. The porosity and permeability are two key factors that govern the fluid flow in the porous region and the permeability for a packed bed with randomly distributed spherical particles. Both parameters were calculated using the Carman-Kozeny model and the stated particle size and porosity model [49]. Additionally, the tortuosity of the system was evaluated considering the inverse of the square root of the porosity of the domain, and considering the catalyst as a packed bed with randomly distributed spherical particles

[50,51]. The porous bed was modelled considering spherical particles of 1 mm and 40 % of porosity. Pure gas properties were obtained from the literature [52].

**Table 2.** Ruling equations of the different phenomena taking place in the olefin hydrogenation process.

Ruling equations	Eq.	Properties	Eq.
<b>Fluid transport</b>			
$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left[ -pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^r - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I \right]$	(1)	$\rho = \frac{p}{R \cdot T} \cdot M_n$	(12)
$\nabla \cdot (\rho u) = 0$	(2)	$\mu = \sum_i \frac{\mu_{g,i}}{1 + \frac{1}{x_i} \cdot \sum_{j,j \neq i} x_j \cdot \phi_{i,j}}$	(13)
$\frac{\rho}{\epsilon_p} \left( (u \cdot \nabla) \frac{u}{\epsilon_p} \right) = \nabla \cdot \left[ -pI + \frac{\mu}{\epsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^r) - \frac{2\mu}{3\epsilon_p} (\nabla \cdot u)I \right] - \left( \mu \kappa^{-1} + \beta_F  u  + \frac{Q_{br}}{\epsilon_p^2} \right) u$	(3)	$\phi_{i,j} = \frac{\left( 1 + \left( \frac{\mu_{g,i}}{\mu_{g,i}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right)^2}{\frac{4}{\sqrt{2}} \cdot \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}}}$	(14)
$\nabla \cdot (\rho u) = Q_{br}$	(4)	$\kappa = \frac{d_p^2 \cdot \epsilon_p^3}{180 \cdot (1 - \epsilon_p)^2}$	(15)
<b>Diffusive transport</b>			
$\nabla \cdot j_i + \rho(u \cdot \nabla)w_i = r_i \cdot M_i$	(5)	$D_i^m = \frac{1 - w_i}{\sum_{\kappa \neq i} \frac{x_\kappa}{D_{i,\kappa}}}$	(16)
$N_i = j_i + \rho u w_i$	(6)	$M_n = \left( \sum_i \frac{w_i}{M_i} \right)^{-1}$	(17)
$j_i = - \left( \rho D_i^m \nabla w_i + \rho w_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n} \right)$	(7)	$D_{i,j} = k_{diff} \cdot \frac{T^{1,75} \cdot \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{p \cdot \left( v_i^{1/3} + v_j^{1/3} \right)^2}$	(18)
<b>Heat transport</b>			
$\rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \cdot \nabla T) + Q_{term}$	(8)	$k = \sum_i \frac{k_{g,i}}{1 + \frac{1}{x_i} \cdot \sum_{j,j \neq i} x_j \cdot \phi_{i,j}}$	(19)
$\rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k_{eq} \cdot \nabla T) + Q_{term}$	(9)	$k_{eq} = \theta_p \cdot k_p + (1 - \theta_p) \cdot k$	(20)
$Heat_{r_i} = -r_i \cdot \Delta H_{r_i}$	(10)	$C_p = \sum_i x_i \cdot C_{p,g,i}$	(21)
		$\gamma = \sum_i x_i \cdot \gamma_{g,i}$	(22)
<b>Kinetic model</b>			
$r_{OLE,i} = k \cdot C_{OLE,i}$	(11)	$k = k_0 \cdot \exp \left( -\frac{Ea}{R \cdot T} \right)$	(23)

**Table 3.** Phenomena considered in each volume domain.

Piece	Domain	Fluid flow		Gas diffusion		Chemical reactions	Heat transport	
		Navier-Stokes	Brickman	Free	Porous		Free	Porous correction
S1	i	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✗
	ii	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗
	iii	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✗
	iv	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗
S2	i	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✗
	ii	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗
	iii	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✗
	iv	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✓
S3	i	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✗
	ii	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗
	iii	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✗
	iv	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗

Gas density was calculated considering ideal gas mixtures (Table 2; eq. 12). The viscosity and the thermal conductivity for the gas mixtures (both internal and external gas mixtures) were calculated using the Wilke model (Table 2; eqs. 13, 14 and 19). The heat capacity and the heat capacity ratio for gas mixtures were estimated considering the molar average (Table 2; eqs. 21 and 22). Both governing equations and properties have been summarized in Table 2. Table 3 shows the type of phenomena considered in the different domains of each piece, as defined in Figure 2.

Kinetic data for the olefin hydrogenation reaction used in the model were adapted from the kinetic model obtained by Fan et al. [53]. These authors used a bifunctional catalyst based on Ni-Mo typical of hydrogenation processes [48,54]. Taken into account that the olefin hydrogenation process is exothermic, one of the most important factors for the reactor design is the management of the heat released [55]. To that end, cooled multi-tubular reactor has been selected in this study because it is well-established and widely used in chemical industry for this purpose [56]. The modelled reactor is cooled by a counter-current stream of thermal oil on the shell side and the catalyst is put inside the tubes in a packed-bed. As a starting point and according to the processing capacity of the

Urbaser pilot plant (PtO technology), the length and internal diameter established for the tubes of the new hydrotreatment unit are 2000 mm and 38 mm, respectively.

To simulate the composition of the LDPE pyrolysis liquids, five olefin/paraffin compounds were chosen based as depicted in Figure 1c. The olefin components comprise: 1-hexene ( $C_6H_{12}$ ), 1-octene ( $C_8H_{16}$ ), 1-dodecene ( $C_{12}H_{24}$ ), 1-octadecene ( $C_{18}H_{36}$ ), and 1-tetracosene ( $C_{24}H_{48}$ ). Paraffin compounds include: hexane ( $C_6H_{14}$ ), octane ( $C_8H_{18}$ ), dodecane ( $C_{12}H_{26}$ ), octadecane ( $C_{18}H_{38}$ ), and tetracosane ( $C_{24}H_{50}$ ). From the paraffins, olefins, naphthenes, and aromatics (PONA) analysis, the olefin/paraffin ratio (in mass) in the pyrolysis liquids was obtained (0.40). The couple of olefin/paraffin was simulated using this value. The composition of the different hydrocarbons follows the distribution showed in Figure 1b.

Typical hydrotreatment process conditions [53,57] were fixed initially to obtain overall results of the reactor performance, and to establish a basis for the sensitivity analysis. The conditions of the baseline scenario are summarized in Table 4. The range of the different variables studied in the sensitivity analysis is indicated in section 2.3. Note that the value of the rest of parameters is the same as shown in Table 4.

**Table 2.** Initial conditions fixed in the baseline scenario.

System parameter	Unit	Initial value
Pyrolysis liquid flow (F)	kg/h	0.83 each tube
Initial olefin mass fraction ( $\chi_{OLE}$ )	-	0.40
Thermal oil flow	L/h	20
Catalyst mass (W)	kg	0.2
Spatial time (W/F)	h	0.24
H <sub>2</sub> /pyrolysis liquid ratio (H <sub>2</sub> /HC)	NL/L	400
Reactor inlet temperature	° C	375
Hydrogen pressure	barg	40
Thermal oil heat transfer coefficient (h)	W/m <sup>2</sup> K	51
Thermal oil inlet temperature	° C	375

### 2.3. Sensitivity analysis

#### 2.3.1. Effect of the spatial time

The effect of the spatial time (W/F) was evaluated in the range of 0.1-0.6 h (where W is the amount of catalyst in unit of kg, and F is the mass flow rate of pyrolysis liquids in unit of kg/h). The catalyst load (W) was varied in order to keep the H<sub>2</sub>/pyrolysis liquid ratio in 400 NL/L. The results are compared to data obtained from experimental tests.

#### 2.3.2. Effect of heat transfer fluid flow

Thermal oil was tested in the range from 0.1 to 10 m<sup>3</sup>/h. The solution was compared with a 0D heat balance. This 0D approach solves the temperature (T) comparing the reaction heat with the heating energy of the inlet stream (eq. 24).

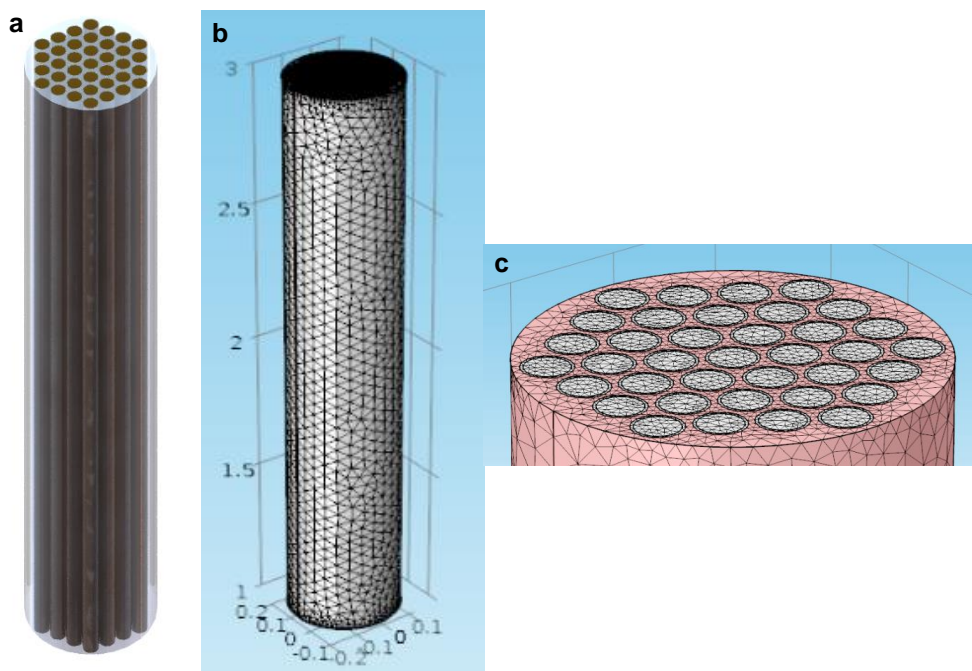
$$\sum_i (-\Delta H_{r_i} \cdot r_i) = \sum_i m_i \cdot \int_{T_{inlet}}^T c_{p_i}(T) dT \quad (24)$$

### 2.3.3. Effect of $H_2$ /pyrolysis liquid ratio

The influence of the hydrogen to pyrolysis liquid ratio was studied in the range of 100-500 NL/L (keeping the pyrolysis liquid flow in 30.71 kg/h). This study allowed the evaluation of the hydrogen demand of the hydrotreatment process.

### 2.4. Meshing and solver

The mesh performed for each domain was based on triangular elements (Figure 3). The element size was calibrated for fluid dynamics. The average mesh quality used was 0.55. Near the tubes boundary, the mesh was refined to have a finer mesh. The overall mesh contains 2519539 tetrahedra elements (31.5 % in the oil domain, 35.3 % in the shell and the tubes, and the 33.2 % in the internal reactive domain).



**Figure 3.** 3D model with 37 tubes and exterior shell. a) Complete view of the reactor; b) Complete view of the mesh; c) Detailed view of the mesh.

Calculations were carried out using the Parallel Direct Solver (PARDISO) in steady state mode with parameter continuation to facilitate convergence. The relative tolerance of the method was 0.001. Consistent stabilization criterion was chosen for all phenomena using streamline diffusion and crosswind diffusion.

### *2.5. Thermodynamic methods*

In addition to the CFD study, the thermodynamic evaluation of gas condensability was analyzed. In this sense, a biphasic system (gas – liquid) in an isothermal process was considered. Different thermodynamic systems were employed by means of a commercial software ASPEN PLUS V 10.0 [58]. Recommended advanced models for refinery applications with high hydrogen content were used. These models include: Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong equation of state with temperature dependency (SRK), Redlich-Kwong-Soave (RK-SOAVE), and Redlich-Kwong-Soave with Boston-Mathias alpha function (RKS-BM) [59]. As described in Figure 1c, the compounds used for this study include hydrogen, and n-paraffins and olefins ranging from 6 (C6) to 24 (C24) carbon atoms, as a representative composition of the LDPE pyrolysis liquids. The distribution of the hydrocarbon mixture is shown in Figure 1b. It is important to note that the condensation of the mixture of H<sub>2</sub> and pyrolysis liquids can occur more easily when the full olefin conversion is achieved. Considering this, the condensation effect has been evaluated using a mixture of hydrogen and n-paraffins ranging from 6 (C6) to 32 (C32) carbon atoms (considering the specific composition of the liquid viewed in the Figure 1). To that end, a flash separation unit was used at 375°C and the specified pressure. The effect of the total pressure was studied in the range of 40-100 bar at a given hydrogen to pyrolysis liquid ratio of 400 NL/L. The influence of the hydrocarbon dilution was evaluated at 40 bar, varying the hydrogen to pyrolysis liquid ratio from 50 to 550 NL/L.

### **3. Results and discussion**

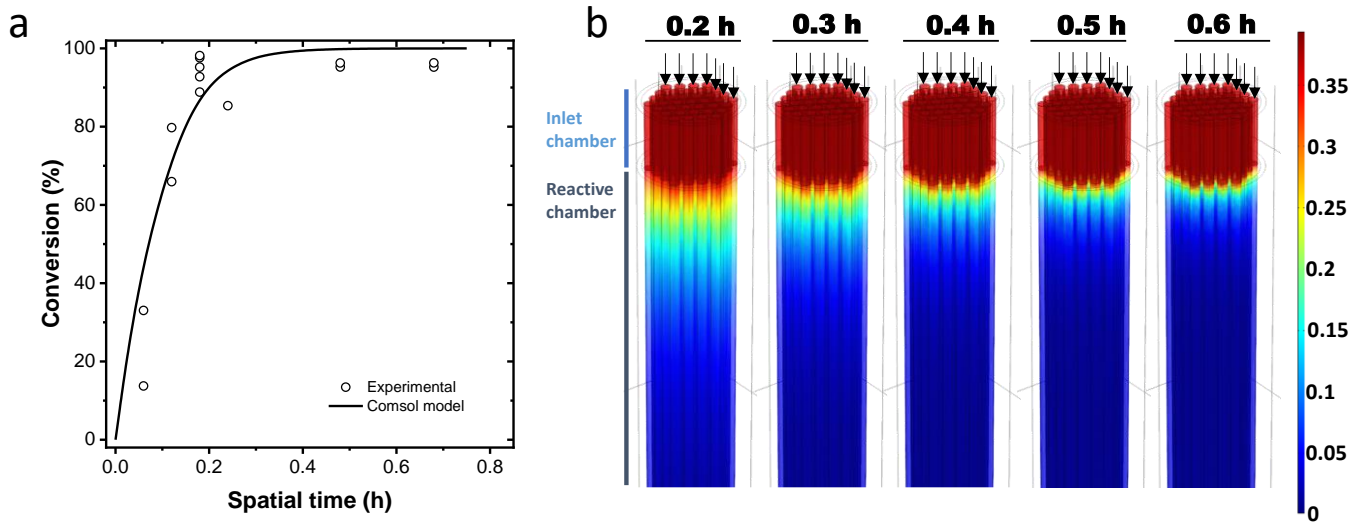
The described model was evaluated to orientate the design of the catalytic reactor to be integrated in the Urbaser pilot plant, and the optimal operating conditions of the olefin hydrogenation process. For this purpose, first a comparison of the model with experimental data was made in isothermal conditions. Then, the model was used to evaluate the adiabatic process. Finally, as the condensation of hydrocarbons (especially, the heavier compounds) was not evaluated in the CFD model, a thermodynamic evaluation was performed to select between the optimal conditions coming from the CFD model and the most suitable conditions that allows to avoid undesired condensation inside the hydrogenation reactor. The optimal conditions of the process were also established based on the specifications of the materials for the reactor.

#### *3.1. CFD results*

The CFD model requires an initial step to validate the results provided by the tool. In this case, the evaluation was made by comparing the experimental data in isothermal conditions and the results obtained from the CFD model. Figure 4 shows the comparative results of the olefin conversion (Figure 4a) and the profile of the olefin weigh fraction (Figure 4b) for the different spatial times analyzed. As expected, an increase in the spatial time values results in an increase in the olefin conversion. Note that the experimental data fitted CFD model properly (Figure 4a). As can be observed, the full olefin conversion is reached when the spatial time is higher than 0.3 h. According to the profile (Figure 4b), olefins are being hydrogenated in the first zones of the reactor. The reaction is gradually deactivated (especially for the lowest spatial times) due to the decrease of the activity of the olefins as they are consumed. Specifically, the evolution of olefin mass fraction along the tube indicates that complete olefin conversion to paraffinic species is achieved before

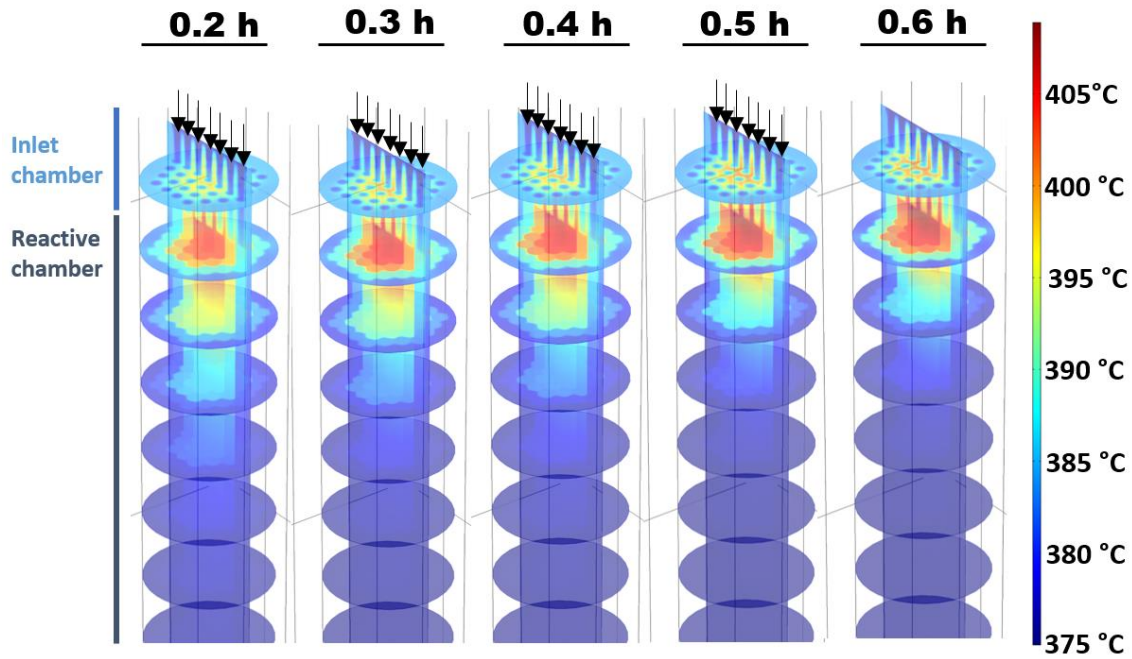


reaching the middle of the tube (1000 mm from the inlet). Considering this result, a 1000 mm length reactor would be enough to carry out the hydrogenation process since no more conversion will be achieved with additional length.



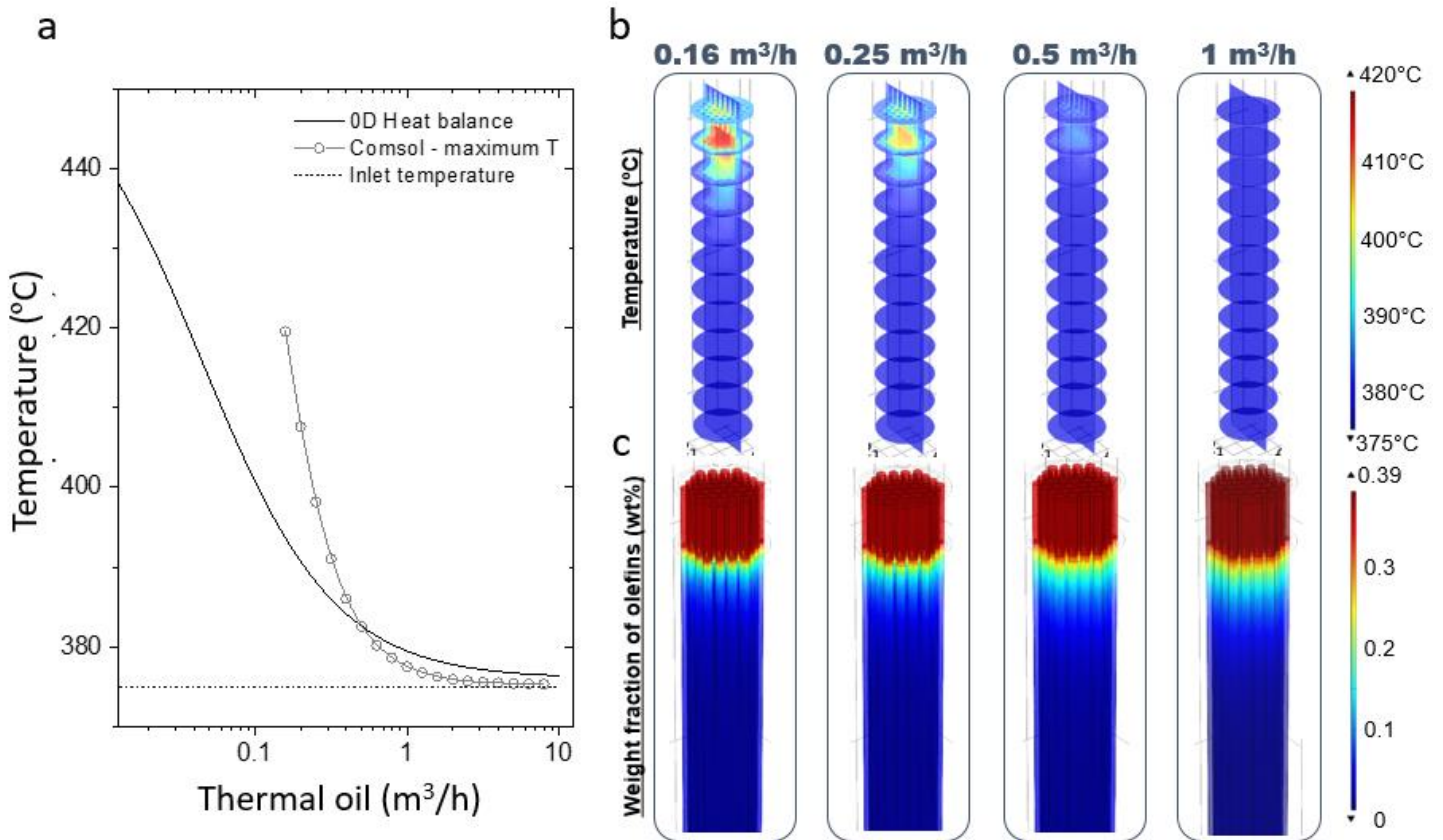
**Figure 4.** Validation of the CFD model. (a) Comparison of the olefin conversion as a function of the spatial time between the experimental data and CFD model; (b) Olefin weight fraction profiles for different spatial times. 375 °C, 20 L/h of oil, H<sub>2</sub>/HC: 400 NL/L.

The same analysis was made in adiabatic conditions. The temperature profiles (Figure 5) for the different spatial times analyzed reveal that the heat is gathered in the first zone of the reactor (where the main fraction of olefins is reacting) and in the center. In all cases, the temperature increase is lower than 40 °C. Therefore, it can be corroborated that the oil used as a heat transfer fluid allows to keep the temperature under control, minimizing temperature gradients within the reactor volume.



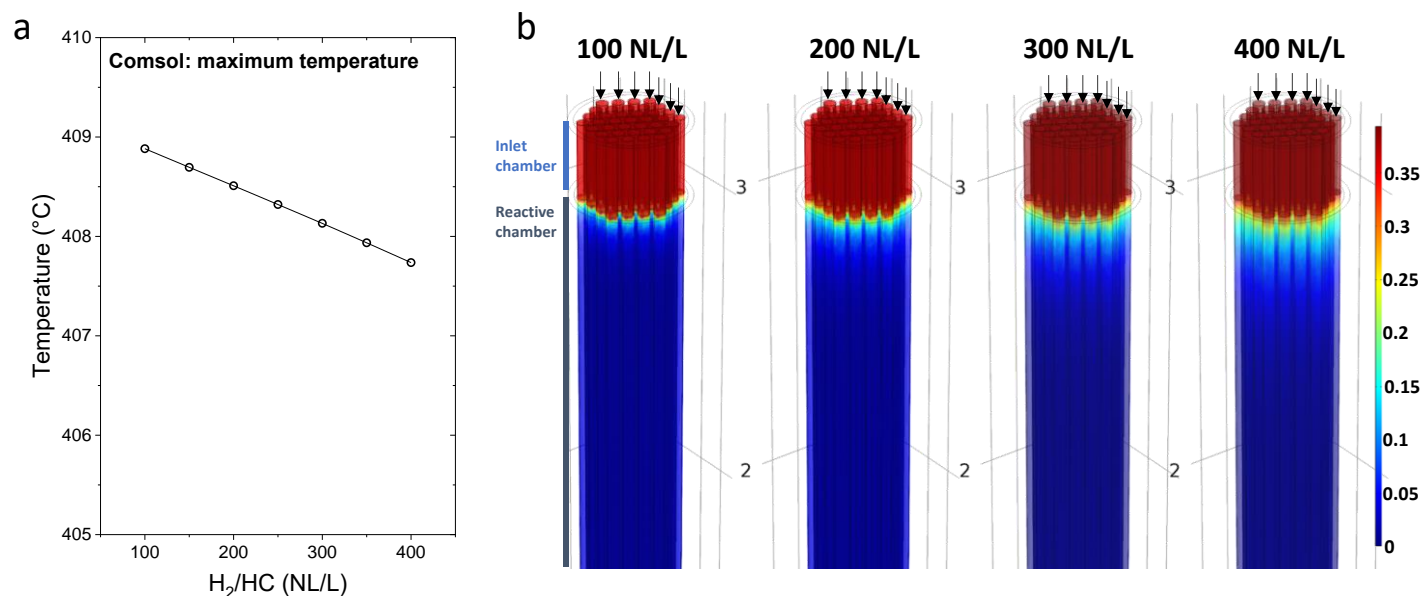
**Figure 5.** Temperature profiles for different spatial times. Inlets at 375 °C, 20 L/h oil, H<sub>2</sub>/HC: 400 NL/L.

In addition, a comparison with a 0D heat balance was made in order to assess the validity of the adiabatic studies performed. It is important to note that the counter-flow configuration of the reactor is not considered by the 0D model. The results in Figure 6 show that the maximum temperatures reached in the 3D Comsol model (counter-flow distribution) are similar to the 0D heat balance (overall balance). Considering the results of the temperature distribution (Figure 6b), it can be concluded that the temperature gradients are completely mitigated when the flow of refrigerant oil reaches values of about 0.5 m<sup>3</sup>/h. The increase in the oil flow leads to a decrease in temperature in the first zone of the reactor, and thus kinetic activity decreases. This is why more reactor length is needed to achieve full olefin conversion as the oil flow is increased. However, for all cases this increase in the reaction length is low because complete olefin conversion is achieved before the mid-length of the reactor. Additionally, the increase in the flow of refrigerant oil results in a better distribution of the reaction heat because the oil has a larger area to absorb the released energy.



**Figure 6.** Effects of the oil flow. (a) Comparison between the 0D heat balance and the Comsol model results. (b) Temperature profiles for different oil flows; (c) Weight fraction of the olefin for different oil flow. Inlets at 375 °C, spatial time 0.48 h, H<sub>2</sub>/HC: 400 NL/L.

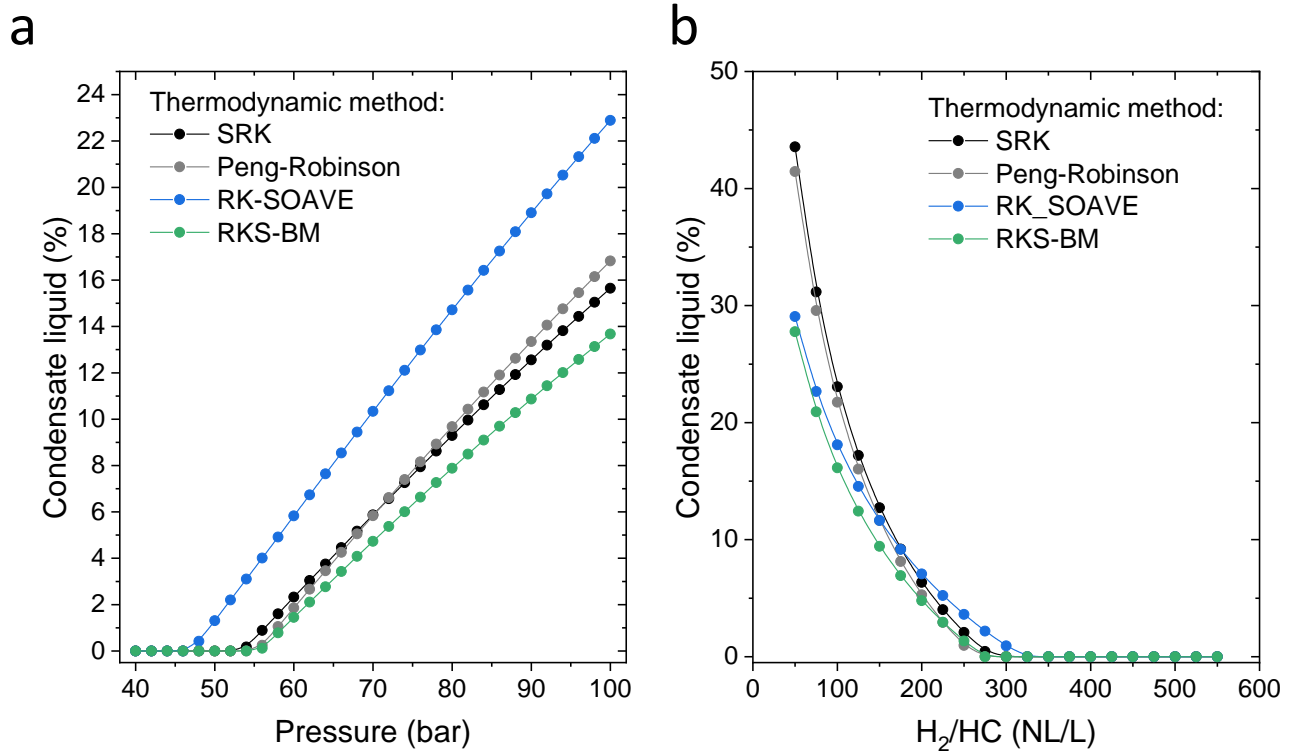
The increase in the hydrogen/pyrolysis liquid ratio could cause a mitigation of temperature gradients since there is a higher amount of matter to be heated and there is a decrease in the olefin concentration by a diluting effect, and thus a decrease in the kinetic activity. Figure 7 shows the results of the variation of the H<sub>2</sub> feeding in adiabatic conditions. The study considers the adiabatic model varying the H<sub>2</sub>/HC ratio between 100 and 400 NL/L. In absolute terms, both trends are confirmed: (1) decrease in the temperature, and (2) decrease in the kinetic activity. However, the differences are less important than the effect of the spatial time or the refrigerant oil flow.



**Figure 7.** Results of the effect of the H<sub>2</sub>/HC ratio in the inlet stream. (a) Maximum temperature reached in the reactor as a function of the H<sub>2</sub>/HC ratio in the feed stream. (b) Temperature profiles for different H<sub>2</sub>/HC ratios in the feed stream. Inlets at 375 °C, spatial time 0.48 h, oil flow 20 L/h.

### 3.2. Thermodynamic evaluation of the condensation

Condensability of the stream components has been evaluated considering different thermodynamic systems for the liquid-gas equilibrium. Taking into account the reactive stream, the heavier fractions present its maximum activity in the outlet stream (as paraffins). Therefore, the evaluation was made considering that hydrocarbons in this stream are in the form of paraffins. Figure 8 shows the results of this analysis. As can be observed (Figure 8a), the condensations can be avoided if the total pressure of the reactive chamber is below 45 bar. Additionally, an increase in the H<sub>2</sub>/HC ratio leads to the dilution of the hydrocarbon fractions, and thus their activity decreases. Therefore, the presence of liquid inside the reactor can be avoided using values of the H<sub>2</sub>/HC ratio above 350 NL/L (Figure 8b).



**Figure 8.** (a) Condensed liquid as a function of total pressure ( $H_2$ /feedstock ratio: 400 NL/L); (b) Condensed liquid as a function of the  $H_2$ /HC ratio (pressure: 40 bar). SRK: Soave-Redlick-Kwong; RK-SOAVE: Redlich-Kwong-Soave; RKS-BM: Redlich-Kwong-Soave with Boston-Mathias alpha function.

This conclusion about the pressure and the confirmation that heat transfer fluid allows to keep the temperature under 375 °C have been used to establish the catalytic reactor material. Based on the results obtained in this study, A-316L austenitic stainless steel has been selected as building material for the reactor. This material is widely used in pressure vessels for its excellent mechanical properties [60]. Considering this material and the proposed design for the reactor, the maximum allowable pressure is 50 bar in the tubes and 16 bar in the shell-side, and the maximum allowable temperature is 400 °C. Note that these limits are above the process conditions with an acceptable security margin to carry out the hydrogenation reactions.

#### **4. Conclusions**

CFD analysis has been used to establish the design of a new catalytic hydrotreatment reactor as a preliminary step to its construction and integration into an existing pilot plant of plastic waste valorization. The catalytic reactor has been designed as a multi-tubular fixed-bed reactor equipped with 37 catalyst-filled tubes within a shell, in which a heat transfer fluid circulates. As a general conclusion, the results of the proposed 3D model confirm that the pilot reactor design will allow to carry out the exothermic hydrogenation reaction of LDPE pyrolysis liquids (> 30 kg/h) properly, without building large temperature gradients within the reactor volume. The use of heat transfer oil (DIPHYL®) in the pilot plant enabled good temperature control in the reactor, leading to nearly-isothermal conditions. In addition, Comsol model provides some basic guidelines in order to decide the final dimensions of the reactor and the operating conditions:

- A 1000 mm length reactor would be enough to carry out the hydrogenation process with an excellent control over the outlet temperature.
- If total conversion is desired, it is highly recommendable to work at spatial times higher than 0.3 h.
- In all the conditions studied, the increase in temperature is lower than 40 °C, confirming that the refrigerant oil used allows to keep the temperature under control. Thermal oil flow has been checked by comparing with the 0D heat balance.
- The H<sub>2</sub>/pyrolysis liquid ratio influences the conversion of olefins, but to a lesser extent than refrigerant oil flow or spatial time.
- An increase in total pressure and a decrease in the H<sub>2</sub>/pyrolysis liquid ratio lead to a higher probability of liquid condensation. However, condensation problems

can be avoided by keeping the total pressure of the reactive chamber below 45 bar and using H<sub>2</sub>/pyrolysis liquid ratios above 350 NL/L.

Moreover, CFD analysis has provided enough information about the critical variables of the process (temperature and pressure) to select the reactor material. A combination of up to 50 bar and 400 °C could be achieved using A-316L steel for the construction of the reactor. Taking into account these limits, the CFD model results (predicting an outlet temperature under 375 °C) and the thermodynamic evaluation of the condensation (recommending pressures under 45 bar), the viability of the hydrogen process scaling up has been shown.

### **Acknowledgements**

The authors acknowledge the financial support of the Centre for the Development of Industrial Technology [grant number IDI – 20150730] and the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Spain) [grant number DI – 16 – 08700]

### **References**

- [1] Europe P. *Plastics - the Facts 2019*. An analysis of European plastics production, demand and waste data. 2019.
- [2] Rochman CM, Browne MA, Halpern BS, Hentschel BT, Hoh E, Karapanagioti HK, et al. Policy: Classify plastic waste as hazardous. *Nature* 2013; 494:169–70. <https://doi.org/10.1038/494169a>.
- [3] Brems A, Baeyens J, Dewil R. Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context. *Therm Sci* 2012; 16:669–85. <https://doi.org/10.2298/TSCI120111121B>.
- [4] Heydariaraghi M, Ghorbanian S, Hallajisani A, Salehpour A. Fuel properties of the oils produced from the pyrolysis of commonly-used polymers: Effect of fractionating column. *J Anal Appl Pyrolysis* 2016; 121:307–17. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.010>.

- [5] Lazarevic D, Aoustin E, Buclet N, Brandt N. Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. *Resour Conserv Recycl* 2010; 55:246–59. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.09.014>.
- [6] Commission E. EU Circular Economy Action Plan. A new Circular Economy Action Plan for a Cleaner and More Competitive Europe 2020.
- [7] Panda AK, Singh RK, Mishra DK. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective. *Renew Sustain Energy Rev* 2010; 14:233–48. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005>.
- [8] Singh RK, Ruj B, Sadhukhan AK, Gupta P, Tigga VP. Waste plastic to pyrolytic oil and its utilization in CI engine: Performance analysis and combustion characteristics. *Fuel* 2020; 262:116539. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116539>.
- [9] Anuar Sharuddin SD, Abnisa F, Wan Daud WMA, Aroua MK. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers Manag* 2016; 115:308–26. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>.
- [10] Lopez G, Artetxe M, Amutio M, Bilbao J, Olazar M. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017; 73:346–68. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>.
- [11] Kalargaris I, Tian G, Gu S. The utilisation of oils produced from plastic waste at different pyrolysis temperatures in a DI diesel engine. *Energy* 2017; 131:179–85. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.024>.
- [12] Bagri R, Williams PT. Catalytic pyrolysis of polyethylene. *J Anal Appl Pyrolysis* 2002; 63:29–41. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00139-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00139-5).
- [13] Marcilla A, Beltrán MI, Navarro R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Appl Catal B Environ* 2009; 86:78–86. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.026>.
- [14] Uddin MA, Koizumi K, Murata K, Sakata Y. Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polym Degrad Stab* 1997; 56:37–44. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00191-7).
- [15] Onwudili JA, Insura N, Williams PT. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009; 86:293–303. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>.
- [16] Sakata Y, Uddin MA, Muto A. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. *J Anal Appl Pyrolysis* 1999; 51:135–55. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00013-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00013-3).



- [17] Su J, Fang C, Yang M, You C, Lin Q, Zhou X, et al. Catalytic pyrolysis of waste packaging polyethylene using AlCl<sub>3</sub>-NaCl eutectic salt as catalyst. *J Anal Appl Pyrolysis* 2019; 139:274–81. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.02.015>.
- [18] Williams EA, Williams PT. The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *J Chem Technol Biotechnol* 1997; 70:9–20. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199709\)70:1<9::AID-JCTB700>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199709)70:1<9::AID-JCTB700>3.0.CO;2-E).
- [19] Yan G, Jing X, Wen H, Xiang S. Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semibatch reactor under atmospheric pressure. *Energy and Fuels* 2015; 29:2289–98. <https://doi.org/10.1021/ef502919f>.
- [20] Zhou Q, Zheng L, Wang YZ, Zhao GM, Wang B. Catalytic degradation of low-density polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites. *Polym Degrad Stab* 2004; 84:493–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.007>.
- [21] Gala A, Guerrero M, Guirao B, Domine ME, Serra JM. Characterization and Distillation of Pyrolysis Liquids Coming from Polyolefins Segregated of MSW for Their Use as Automotive Diesel Fuel. *Energy & Fuels* 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00403>.
- [22] Serrano DP, Escola JM, Briones L, Arroyo M. Hydroprocessing of the LDPE thermal cracking oil into transportation fuels over Pd supported on hierarchical ZSM-5 catalyst. *Fuel* 2017; 206:190–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.003>.
- [23] Joo HS, Guin JA. Continuous upgrading of a plastics pyrolysis liquid to an environmentally favorable gasoline range product. *Fuel Process Technol* 1998;57:25–40. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(98\)00067-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(98)00067-8).
- [24] (CEN) EC for S. Automotive Fuels – Diesel - Requirements and Test Methods 2017;00019524.
- [25] Priharto N, Ronsse F, Prins W, Hita I, Deuss PJ, Heeres HJ. Hydrotreatment of pyrolysis liquids derived from second-generation bioethanol production residues over NiMo and CoMo catalysts. *Biomass and Bioenergy* 2019; 126:84–93. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.05.005>.
- [26] Ardiyanti AR, Gutierrez A, Honkela ML, Krause AOI, Heeres HJ. Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts. *Appl Catal A Gen* 2011; 407:56–66. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.024>.
- [27] Kloekhorst A, Wildschut J, Heeres HJ. Catalytic hydrotreatment of pyrolytic lignins to give alkylphenolics and aromatics using a supported Ru catalyst. *Catal Sci Technol* 2014; 4:2367–77. <https://doi.org/10.1039/C4CY00242C>.
- [28] Sahu R, Song BJ, Im JS, Jeon Y-P, Lee CW. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *J Ind Eng Chem* 2015; 27:12–24. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011>.

- [29] Ni X, Miao J, Lv R, Lin X. Quantitative 3D spatial characterization and flow simulation of coal macropores based on  $\mu$ CT technology. *Fuel* 2017; 200:199–207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.068>.
- [30] Nanduri A, Mills PL. Effect of catalyst shape and multicomponent diffusion flux models on intraparticle transport-kinetic interactions in the gas-phase Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel* 2020; 278:118117. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118117>.
- [31] Reyes-Antonio CA, Cordero ME, Pérez-Pastenes H, Uribe S, Al-Dahhan M. Analysis of the effect of hydrodynamics over the activity and selectivity of the oxidative dehydrogenation of propane process in a packed bed reactor through CFD techniques. *Fuel* 2020; 280:118510. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118510>.
- [32] Soloveva O V., Solovev SA, Egorova SR, Lamberov AA, Antipin A V., Shamsutdinov E V. CFD modeling a fluidized bed large scale reactor with various internal elements near the heated particles feeder. *Chem Eng Res Des* 2018; 138:212–28. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.08.011>.
- [33] Bathe K-J. *Finite Element Procedures*. 2nd ed. 2012.
- [34] Mimura K, Oka D, Sato T, Itoh N. CFD Analysis of a Single Palladium Membrane Tube Reactor for the Dehydrogenation of Cyclohexane as a Chemical Hydrogen Carrier. vol. 43. 2010. <https://doi.org/10.1252/jcej.09we207>.
- [35] Mimura K, Yoshida N, Sato T, Itoh N. CFD Analysis and Design of Multi-tubular Membrane Reactor for Dehydrogenation of Cyclohexane. vol. 53. 2010. <https://doi.org/10.1627/jpi.53.283>.
- [36] Byron Smith RJ, Muruganandam L, Murthy Shekhar S. CFD analysis of water gas shift membrane reactor. *Chem Eng Res Des* 2011; 89:2448–56. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2011.02.031>.
- [37] Said SAM, Simakov DSA, Mokheimer EMA, Habib MA, Ahmed S, Waseuddin M, et al. Computational fluid dynamics study of hydrogen generation by low temperature methane reforming in a membrane reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:3158–69. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.024>.
- [38] Habib MA, Ahmed P, Ben-Mansour R, Badr HM, Kirchen P, Ghoniem AF. Modeling of a combined ion transport and porous membrane reactor for oxy-combustion. *J Memb Sci* 2013; 446:230–43. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.035>.
- [39] Ahmed P, Habib MA, Ben-Mansour R, Kirchen P, Ghoniem AF. CFD (computational fluid dynamics) analysis of a novel reactor design using ion transport membranes for oxy-fuel combustion. *Energy* 2014; 77:932–44. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.003>.

- [40] Roses L, Manzolini G, Campanari S. CFD simulation of Pd-based membrane reformer when thermally coupled within a fuel cell micro-CHP system. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35:12668–79. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.080>.
- [41] Marchisio DL, Rivautella L, Barresi AA. Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation. *AIChE J* 2006; 52:1877–87. <https://doi.org/10.1002/aic.10786>.
- [42] España G de. Real Decreto 61/2006 de 31 de enero de 2006, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. *BOE – A – 2006 – 2779* 2006; Real Decre.
- [43] International A. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter 2018; D4052 – 18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1520/D4052-18A>.
- [44] International A. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester 2018; D93 – 18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1520/D0093-18>.
- [45] (CEN) EC for S. Automotive fuels - Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel - Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method 2014; EN 15751:2.
- [46] (CEN) EC for S. Petroleum products. Determination of sulfur content of automotive fuels. Ultraviolet fluorescence method. 2011; EN 20846:2.
- [47] International A. Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration 2017;D1159 – 07.
- [48] Escola JM, Aguado J, Serrano DP, Briones L. Transportation fuel production by combination of LDPE thermal cracking and catalytic hydroreforming. *Waste Manag* 2014; 34:2176–84. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.010>.
- [49] Donald A. Nield AB. Convection in Porous Media. Third Edition. United States of America: Springer; 2006.
- [50] Matyka M, Khalili A, Koza Z. Tortuosity-porosity relation in porous media flow. *Phys Rev E* 2008; 78:26306.
- [51] Pisani L. Simple Expression for the Tortuosity of Porous Media. *Transp Porous Media* 2011; 88:193–203. <https://doi.org/10.1007/s11242-011-9734-9>.
- [52] Bruce E. Poling John O’ Connell JMP. The properties of gases and liquids. 5th edition. New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill Education; 2000.

- [53] Fan Y, Yin J, Shi G, Liu H, Gao J, Bao X. A Six-Lump Kinetic Model for Olefin Hydrogenation, Hydroisomerization and Aromatization in FCC Gasoline Hydro-Upgrading. *Catal Letters* 2009; 129:181–8. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9788-7>.
- [54] Richardson SM, Gray MR. Enhancement of residue hydroprocessing catalysts by doping with alkali metals. *Energy and Fuels* 1997;11:1119–26. <https://doi.org/10.1021/ef9700011>.
- [55] Lu WZ, Teng LH, Xiao W De. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, Pergamon; 2004, p. 5455–64. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.031>.
- [56] Arab S, Commenge JM, Portha JF, Falk L. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths. *Chem Eng Res Des* 2014; 92:2598–608. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.009>.
- [57] Speight JG. *Fouling During Hydrotreating. Fouling in Refineries*, Elsevier; 2015, p. 303–28. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800777-8.00012-7>.
- [58] AspenTech, editor. *Aspen Plus v10 2017*.
- [59] Aspen Technology I. *Aspen Physical Property System. Physical Property Models*. 2010.
- [60] Chen X, Yang L, Dai H, Shi S. Exploring factors controlling pre-corrosion fatigue of 316L austenitic stainless steel in hydrofluoric acid. *Eng Fail Anal* 2020;113:104556. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104556>.

## **Capítulo 6**

### **Discusión general de los resultados**



## 6.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Los resultados de caracterización de la materia prima se han incluido y discutido ampliamente en el Capítulo 2. En el presente capítulo se resumen los resultados de caracterización más relevantes obtenidos para los residuos plásticos de interés para el proceso PtO (principalmente polietileno de baja densidad) procedentes de las plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos (RSUs) de URBASER, S.A., así como los resultados del análisis de los materiales de partida pretratados y empleados en los diferentes ensayos de fusión y craqueo térmico llevados a cabo a escala de planta piloto. Concretamente, se han caracterizado los siguientes materiales cuya nomenclatura es la correspondiente al Capítulo 2:

- Plástico film color procedente de la fracción ligera de los separadores balísticos y recuperado manualmente en cabinas de triaje, obtenido en formato bala (plástico CF, del inglés *colour film*).
- Plástico film blanco procedente del proceso de separación primaria del área de voluminosos y recuperado manualmente en cabinas de triaje, obtenido en formato bala (plástico WF, del inglés *white film*).
- Plástico film color recuperado mediante sistemas automáticos de succión, obtenido en formato bala (plástico ACF, del inglés *automated colour film*).
- Plástico film color pretratado con métodos convencionales, obtenido en formato granza (plástico CG, del inglés *colour granules*).
- Plástico film blanco pretratado con métodos convencionales, obtenido en formato granza (plástico WG, del inglés *white granules*).
- Plástico comercial reciclado procedente de residuos plásticos industriales, adquirido en formato granza (plástico IG, del inglés *industrial granules*) y empleado como material de referencia del plástico film (principalmente polietileno de baja densidad y baja densidad lineal).

Los resultados del análisis elemental e inmediato y del poder calorífico han revelado la presencia de diferentes materiales no deseados en las diferentes muestras de plásticos. A grandes rasgos, el plástico film color recuperado de forma manual (CF) mostró un contenido en cenizas particularmente alto (8.7 – 13.1 %) debido probablemente a la presencia de papel o cartón, sin observarse ninguna variación clara atribuible a la estacionalidad de los muestreos. En el plástico film color recuperado por sistemas automáticos (ACF) se detectó la presencia de oxígeno (11.8 %) y de carbono fijo (3.3 %) en valores superiores a los observados para el plástico film color CF (< 6 % y < 0.9 %, respectivamente). Este hecho podría estar causado por el arrastre de PET en el sistema de succión utilizado para separar el plástico ACF. El plástico film blanco (WF) presenta los mayores contenidos en carbono (80 – 81 %), hidrógeno (13 – 14 %) y poder calorífico superior (> 43500 kJ/kg), muy parecidos a los obtenidos para el plástico comercial (IG). De todas las muestras de residuos plásticos sin pretratar caracterizadas, el plástico film

blanco (WF) sería el material con mayor calidad para ser utilizado en procesos de reciclado químico.

Por lo que respecta a los plásticos pretratados color (CG) y blanco (WG), ambas muestras presentaron un notable incremento de los contenidos en carbono e hidrógeno y, por lo tanto, del valor del poder calorífico, respecto a los materiales recuperados directamente de las plantas de tratamiento de RSUs. Esto es debido a la eliminación de los materiales indeseados conseguida durante el proceso de pretratamiento. Además, el porcentaje de cenizas en las muestras de plástico CG fue mayor que para el plástico WG (5.4 % vs. 1.0 %, respectivamente), lo cual podría ser indicativo de una mayor presencia de polipropileno, ya que el resto de los materiales que podrían aportar cenizas (p.ej. papel, cartón, etc.) se elimina durante el proceso de pretratamiento.

Muchas de las propiedades de los plásticos se obtienen con la inclusión de aditivos en la formulación de las mezclas previas a los procesos de extrusión o soplado. De este modo, el contenido en metales de los plásticos post-consumo es notable. De todos los resultados obtenidos, lo más destacable fue la elevada presencia de calcio (Ca) observada en todas las muestras debido a su uso extendido como carga. La concentración de calcio es particularmente alta en el caso del plástico film color recuperado de forma manual (CF), lo que podría ser atribuido a la presencia de papel y cartón. La presencia elevada de sodio (Na) observada en las muestras de plástico film color CF (separación manual) y ACF (separación automática) se puede atribuir a la presencia de polipropileno (confirmada también por los resultados de los análisis DSC, de las siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry*). No se ha detectado ninguna influencia de la estacionalidad sobre el contenido en metales. Sin embargo, si se ha observado una diferencia clara en el contenido de algunos metales entre las muestras procedentes de triaje manual y las de selección automática (succión). En este sentido, se observa que las concentraciones de Ca, K, Mg, P y Ti son mayores en el plástico procedente de triaje manual (CF). Esto sugiere una mayor presencia de papel y/o cartón en el plástico film recuperado de forma manual (CF), ya que los metales indicados anteriormente se utilizan ampliamente como aditivos en la fabricación del papel. También es importante destacar que los resultados de la determinación de metales vuelven a poner de manifiesto que se consigue la eliminación efectiva de materiales indeseados durante el proceso de pretratamiento, ya que comparando las muestras de plástico film color sin pretratar (CF) con el plástico film color pretratado (CG) se puede observar que la concentración de metales como Al, Ca, Fe, K, Mg, Na o P (abundantes en el papel y el cartón) disminuye considerablemente tras el proceso de acondicionamiento del residuo plástico.

Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA, de las siglas en inglés *Thermogravimetry Analysis*) y sus curvas derivadas (DTG, de las siglas en inglés *Derivative Thermogravimetry*) confirman algunas de las conclusiones comentadas anteriormente. La etapa de degradación del polietileno es la única etapa observada en la curva DTG del material utilizado como referencia (IG). Las curvas DTG de los plásticos film color recuperados de forma manual (CF) y por medios automáticos (ACF) muestran que existe una etapa de volatilización adicional a la del polietileno (componente mayoritario). Esta etapa adicional de volatilización podría ser atribuida a la presencia de papel/cartón, teniendo en cuenta el intervalo de temperaturas en el que se produce, así



como los porcentajes de sólido remanente o char (obtenidos a partir de la curva TGA). También se ha detectado, mediante el análisis DTG, la presencia minoritaria de otro tipo de plásticos como PP, PS o PET en las muestras de plástico film color recuperadas por triaje manual (CF), ya la que banda correspondiente a la etapa de degradación del polietileno es notablemente más ancha para el plástico film color (CF) que para el plástico comercial (IG) utilizado como material de referencia del polietileno. En el plástico film color recuperado de forma automática (ACF) también se ha detectado una etapa de volatilización que podría ser debida a la presencia de PET, ya que la presencia de este polímero ha sido corroborada por los resultados del análisis DSC. Las curvas TGA y DTG de los plásticos pretratados, granza film color (CG) y granza film blanco (WG), son muy similares a las obtenidas para el plástico comercial (IG). Esto sugiere que ambos materiales están compuestos mayoritariamente por polietileno y que el proceso de pretratamiento ha permitido eliminar de forma efectiva los componentes no deseados (principalmente fracciones orgánicas y lignocelulósicas), mejorando su estabilidad térmica.

Los resultados de los análisis realizados sobre las muestras mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier (FT – IR, de las siglas en inglés *Fourier Transform Infrared*) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) aportaron mayor información sobre la composición química de los plásticos analizados. Los resultados del análisis FT – IR confirmaron que el componente mayoritario de todas las muestras era polietileno, detectando también la presencia de polipropileno. En los plásticos film color recuperados de forma manual (CF) y por selección automática (ACF) se observaron bandas características de enlaces O–H y C–O, confirmando la presencia de materiales lignocelulósicos y PET. La presencia de este tipo de polímero fue también corroborada por los resultados del análisis DSC, pero solamente para el plástico ACF (pico de temperatura de fusión a 240 °C). Los resultados del análisis DSC de los diferentes materiales han permitido también confirmar las conclusiones obtenidas por espectroscopía infrarroja. En este sentido, hay que destacar la existencia de un doble pico de fusión característico de la presencia de polietileno de baja densidad (105 – 115 °C) y de polietileno de baja densidad lineal (115 – 128 °C). Las muestras de plástico film color (CF, ACF y CG) poseen un mayor contenido de polietileno de baja densidad lineal, mientras que el componente mayoritario de las muestras de plástico film blanco (WF y WG) es el polietileno de baja densidad. También se ha observado la presencia de polipropileno (160 – 165 °C) en todos los materiales analizados.

El análisis reológico únicamente se realizó para los materiales utilizados para llevar a cabo los ensayos de fusión y craqueo térmico a escala de planta piloto (CG y WG). Las curvas de viscosidad obtenidas a diferentes temperaturas (260, 270, 280 y 300 °C) revelaron que la temperatura y la velocidad de cizalla son variables críticas. Ambos materiales pretratados mostraron un comportamiento típico de fluidos no newtonianos, con una brusca disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla (principalmente a velocidades de cizalla mayores de  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ). Para una velocidad de cizalla y temperatura determinadas, los valores de viscosidad fueron mayores para la granza film color (CG) que para la granza obtenida a partir de film blanco (WG), lo que corroboraría los resultados del análisis DSC relativos al mayor contenido de polietileno de baja densidad lineal en la granza obtenida a partir de film color (CG). Para estos dos materiales

(CG y WG) también se obtuvieron los diagramas presión – volumen – temperatura (PVT) que permiten determinar el volumen específico del material en función de la temperatura y de la presión. Los resultados obtenidos mostraron que el volumen específico aumenta con el incremento de temperatura y el descenso de presión, siendo la influencia de la presión menos importante que la de la temperatura. El volumen específico para una temperatura y presión determinadas fue significativamente menor para la granza obtenida a partir de film color (CG), lo que permite confirmar también que este material tiene un mayor contenido en polietileno de baja densidad lineal respecto a la granza obtenida a partir de film blanco (WG). Asimismo, el calor específico también fue mayor para la granza de plástico film blanco (WG) frente a la muestra CG. Esta observación también pone de manifiesto que la relación PEBD/PEBDL es menor en la granza obtenida a partir de film color (CG), indicando que el contenido de PEBDL es mayor. Más allá de la región de fusión no se observaron diferencias significativas en el valor de calor específico de los dos materiales (CG y WG).

Por último, es destacable la escasa presencia de halógenos (~ 1000 ppm) o azufre (~ 85 ppm) encontrada en los materiales en formato granza, lo que también confirma la importancia y efectividad del pretratamiento.

## 6.2. PUESTA EN MARCHA Y OPERACIÓN DE LA INSTALACIÓN

El principal objetivo de la Tesis Doctoral es la validación de la tecnología de transformación termoquímica de residuos plásticos urbanos en productos líquidos de alta calidad en un entorno industrial relevante (TRL 7). El sistema de medición TRL (*Technology Readiness Levels*) se define como una medición sistemática que permite evaluar el grado de madurez de una tecnología en particular [1] y va desde el nivel TRL 1 en el que se proponen las bases teóricas hasta el nivel TRL 9 en el que la tecnología se ha desarrollado a escala industrial y se ha demostrado viable tanto técnica como económicamente. El nivel TRL 7 corresponde a un estado de madurez de la tecnología en el que se demuestra la viabilidad técnica de un prototipo de demostración en un entorno operacional [2]. De acuerdo con Beims y cols. [3], que realizaron una adaptación de los sistemas tradicionales de evaluación TRL a procesos de producción de biocombustibles, un estado de TRL 7 para una tecnología dada implicaría que el proceso funciona en un entorno industrial y con elevadas capacidades de producción. Teniendo esto en cuenta, uno de los principales resultados de la investigación es la demostración de la viabilidad técnica del proceso en un nivel de desarrollo de TRL 7, ya que se ha operado la instalación experimental ubicada en una planta de tratamiento de RSUs, durante un número de horas considerable (superior a 300 horas) y con una capacidad de producción alta, en torno a 80 kg/h.

Como se ha comentado anteriormente, el objetivo principal del proceso de valorización termoquímica ha sido en todo momento obtener un producto líquido de alta calidad con el mayor rendimiento posible. Con respecto a la calidad, los resultados se han discutido en detalle en el Capítulo 4. Por otro lado, los resultados de las diferentes pruebas realizadas en la planta piloto han demostrado que la tecnología PtO desarrollada por URBASER S.A. permite obtener un producto líquido de alta calidad y cuyas propiedades

son estables con el tiempo. Estos resultados han conducido a la solicitud de una patente titulada “Procedimiento para convertir residuos plásticos en productos líquidos útiles en la industria petroquímica” con referencia ES 2759939 A1. El rendimiento a líquidos de pirólisis se sitúa por encima del 85 % (en peso). Teniendo en cuenta que la densidad de los líquidos está en torno a 0,8 kg/L, este rendimiento supone que la tecnología es capaz de producir más de un litro de líquidos de pirólisis por cada kilogramo de plástico alimentado al proceso. Además, el rendimiento a gas se sitúa en torno al 8 – 12 % (en peso). El gas producido tiene un poder calorífico de aproximadamente 11000 kcal/kg, similar al del butano comercial (10940 kcal/kg). Los datos combinados de rendimiento a gas y de poder calorífico han permitido realizar una valoración preliminar de la contribución energética del gas de cara a una futura integración energética del proceso. Toda posibilidad de llegar a una tecnología que, además de viable técnicamente lo sea también desde el punto de vista económico, pasa por utilizar el gas generado en el proceso de pirólisis como fuente de energía para llevar a cabo dicho proceso endotérmico. Los resultados preliminares parecen indicar que el gas generado sería suficiente para cubrir prácticamente todas las demandas energéticas del proceso, aunque sería necesario un estudio detallado para maximizar la eficiencia energética del proceso y evaluar la mejor alternativa para la recuperación de la energía de los gases. Este análisis queda fuera del alcance de la Tesis Doctoral.

La tecnología PtO desarrollada por URBASER S.A. se basa en un proceso de craqueo térmico a presión. Es importante indicar que el proceso de pirólisis de polietileno a presión atmosférica ha sido ampliamente estudiado, existiendo un gran número de publicaciones en la literatura científica. Sin embargo, el número de estudios de craqueo térmico a presión es muy limitado, siendo difícil poder comparar la tecnología PtO con resultados bibliográficos. Uno de los pocos estudios que pueden encontrarse en la literatura científica es el realizado por Murata y cols. [4]. Estos autores han estudiado el proceso de pirólisis de polietileno de alta densidad en una instalación experimental a escala de laboratorio cuyos principios de funcionamiento (presión, temperatura y nivel constante) son similares a los de la planta piloto descrita en el Capítulo 3. De forma análoga al estudio realizado por Murata y cols. [4], se han determinado los valores de algunos parámetros importantes del proceso de craqueo térmico a presión, entre ellos la velocidad de volatilización, la velocidad de formación de dobles enlaces y el tiempo de residencia, para los ensayos realizados en la planta piloto a 430 °C y 5 barg (condiciones de operación de referencia) utilizando como material de partida granza comercial (material referencia), granza de film color y granza de film blanco. En todos los casos los valores obtenidos se encuentran en el mismo intervalo que los obtenidos por Murata y cols. [4] para condiciones de presión y temperatura similares (Capítulo 3; Tabla 3.2). Las tendencias observadas fueron también similares a las recogidas en el estudio de Murata y cols. [4], concluyéndose que tanto la presión como la temperatura juegan un papel fundamental tanto en la velocidad de volatilización como en la velocidad de formación de dobles enlaces. La misma consideración se puede realizar con respecto al tiempo de residencia.

Como se ha indicado en el Capítulo 4, los líquidos de pirólisis por sí mismos resultan un excelente producto que puede ser utilizado como materia prima para la industria petroquímica. No obstante, uno de los objetivos del estudio fue obtener un combustible

de automoción en el rango del diésel. Para ello, se realizaron diferentes cortes o fracciones de destilación de los líquidos obtenidos, intentando maximizar el rendimiento a la fracción diésel que se situó en torno al 50 % (en peso). Este valor de rendimiento es el máximo que se podría alcanzar para poder cumplir todas las propiedades que exige la normativa para su uso como gasóleo de automoción de Clase A [5, 6].

### **6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS**

Las propiedades de los líquidos obtenidos en las diferentes pruebas de fusión y craqueo térmico realizadas en la planta piloto se han analizado desde dos puntos de vista: como materia prima para la industria petroquímica y como combustible. Se han analizado los líquidos de pirólisis procedentes del craqueo térmico de tres materiales diferentes:

- Granza comercial procedente de plástico residual industrial (material de referencia).
- Granza obtenida a partir de balas de plástico film color procedente de RSUs.
- Granza obtenida a partir de balas de plástico film blanco procedente de RSUs.

#### **6.3.1. Caracterización como materia prima**

Los líquidos de pirólisis están formados por una mezcla de hidrocarburos muy variada que incluye cuatro grandes grupos: parafinas (componente mayoritario), olefinas, naftenos y aromáticos. El contenido en olefinas (18 – 23 %) y aromáticos (14 – 19 %) fue similar para todas las alimentaciones estudiadas. Sin embargo, se observaron diferencias en el contenido de parafinas (38 – 58 %) y naftenos (8 – 26 %) dependiendo del tipo de material utilizado. De acuerdo con los resultados obtenidos, si se quiere minimizar la producción de naftenos habría que aumentar el contenido de polietileno de baja densidad lineal en el material de partida, ya que su degradación térmica produce menor cantidad de naftenos en comparación con el polietileno de baja densidad o el polipropileno.

Atendiendo a la distribución por número de átomos de carbono, los líquidos de pirólisis están formados mayoritariamente por hidrocarburos que van desde 5 átomos de carbono (C5) hasta 44 (C44). Teniendo en cuenta también que esta mezcla tiene un carácter fundamentalmente parafínico, los líquidos de pirólisis procedentes de las diferentes alimentaciones serían una materia prima perfectamente válida para la industria petroquímica, ya que se trata de un material mucho más ligero y de mejor calidad que el crudo de petróleo. Las parafinas se concentran principalmente entre C7 y C18 y las olefinas entre C6 y C15. Estas fracciones podrían ser un material de interés para otras industrias que están en la órbita de la petroquímica. Por ejemplo, la industria de producción de detergentes utiliza olefinas y fracciones parafínicas entre C12 y C18 para la producción de otros compuestos intermedios como alquilbencensulfonato o el lauril éter sulfato de sodio [7]. Otros posibles compuestos de interés serían algunos compuestos aromáticos que se podrían utilizar como fuente de monómeros para la producción de nuevos plásticos [8]. Sin embargo, para determinar si la recuperación de los diferentes compuestos de interés presentes en los líquidos de pirólisis es viable y rentable desde un

punto de vista técnico y económico sería necesario investigar en profundidad numerosos aspectos como la composición detallada de los mismos, medios de extracción y separación, rendimientos, etc.

### **6.3.2. Caracterización como combustible**

Una de las principales utilidades de productos como los líquidos de pirólisis es su uso como combustible bien sea de automoción o de calefacción. La destilación simulada de los líquidos de pirólisis producidos en la planta piloto a partir de los diferentes materiales alimentados mostró que la fracción de hidrocarburos mayoritaria corresponde a un producto que sería similar al diésel o gasóleo. Más del 50 % (en peso) del líquido corresponde a esta fracción, llegando a un 57 % en el caso de los líquidos de pirólisis procedentes de plástico film blanco. De este modo, para caracterizar los líquidos de pirólisis como combustible se han tomado como referencia las propiedades que normalmente caracterizan al diésel de automoción. Los límites para la comercialización y utilización de este tipo de combustible vienen regulados en el marco europeo por el estándar EN 590:2014 + A1:2017 [5] y en el marco legislativo español por el Real Decreto 61/2006 [6].

La definición de un combustible diésel es en sí misma la suma de la caracterización de una serie muy diversa de propiedades (punto de inflamación, índice de cetano, viscosidad, lubricidad, etc.) que va a determinar el comportamiento del combustible en diferentes ámbitos como seguridad en el transporte, rendimiento o consumo del motor, emisiones, etc. Los parámetros más importantes que recogen las normas comentadas anteriormente son los siguientes:

- Índice de cetano
- Densidad
- Hidrocarburos policíclicos aromáticos
- Contenido en azufre
- Destilación atmosférica
- Viscosidad cinemática
- Punto de inflamación
- Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF)
- Lubricidad
- Contenido en agua

La principal conclusión obtenida del análisis de los parámetros indicados anteriormente es que los líquidos de pirólisis no podrían ser utilizados directamente como gasóleo de automoción, ya que no cumplirían los límites establecidos para algunos parámetros como

la densidad, los límites marcados para la destilación, la viscosidad cinemática, el punto de inflamación y el punto de obstrucción de filtro en frío (POFF). Todas estas propiedades tienen en común una característica especialmente interesante, se pueden mejorar mediante un proceso convencional de destilación, ya que dependen fundamentalmente del punto de ebullición de los hidrocarburos. En unos casos, como en el de la densidad, los líquidos de pirólisis mejoran al eliminar compuestos ligeros y, en otros, como en el caso del POFF, mejoran al disminuir el contenido en compuestos pesados. De este modo, si se someten los líquidos de pirólisis a un proceso de destilación en el que la fracción diésel resultante sea la adecuada, se podrían llegar a cumplir todas las especificaciones requeridas.

Siguiendo esta metodología de trabajo se realizaron diferentes cortes o fracciones de destilación de los líquidos de pirólisis con el objetivo de mejorar todas esas propiedades. Los resultados mostraron que es incompatible conseguir una mezcla que cumpla simultáneamente el POFF y la densidad, ya que al disminuir la cantidad de hidrocarburos pesados para llegar a cumplir el POFF se obtiene una fracción diésel cuya densidad no cumple los requisitos de la norma, quedándose por debajo del límite inferior. De este modo, y teniendo en cuenta que el POFF es una propiedad que se puede mejorar mediante la adición de aditivos, si se quiere llegar a un producto que cumpla todas las especificaciones se puede optar por usar un aditivo para mejorar el POFF y quedarse en un corte de fracción diésel que cumpla la especificación de densidad. La desventaja de optar por esta solución es que el rendimiento a diésel descendería de manera notable, ya que no se ha observado una mejora sustancial de la densidad al ir incrementando el límite inferior del corte de destilación. Por ejemplo, la fracción diésel obtenida entre 180 – 390 °C presentó una densidad de 806 kg/m<sup>3</sup> y un rendimiento del 52 % (en peso y con respecto a los líquidos destilados) mientras que la fracción obtenida entre 190 – 390 °C tuvo una densidad similar (807 kg/m<sup>3</sup>) pero el rendimiento fue bastante menor (~ 48 % en peso y con respecto a los líquidos destilados). Para llegar a cumplir los parámetros del RD 61/2006 hay que alcanzar una densidad de al menos 820 kg/m<sup>3</sup> con lo que llegar a un corte en el que la fracción diésel cumpliera este parámetro provocaría una disminución drástica del rendimiento, inasumible si se pretende que el proceso tenga oportunidades de ser viable técnica y económicamente. Por lo tanto, la estrategia seguida para llegar a obtener un diésel con propiedades que lo conviertan en un combustible plenamente comercial fue la mezcla con diésel sintético en una proporción 50/50 (en peso). Concretamente, y por motivos estratégicos para la empresa, se optó por utilizar el gasóleo que URBASER, S.A. adquiere para su maquinaria y medios de carga en el Centro de Tratamiento Residuos Urbanos de Zaragoza (CTRUZ), complejo en el que URBASER, S.A. gestiona la planta de tratamiento y el vaso de vertido. El producto resultante de esta mezcla resultó ser un combustible diésel completamente comercial tras la adición de un mejorador de POFF y otro para mejorar la estabilidad a la oxidación (BHT). Ambos tipos de aditivos son ampliamente usados en los gasóleos comerciales. En lo que respecta al resto de propiedades de la mezcla, algunos parámetros clave para el rendimiento del motor y emisiones como el índice de cetano, el contenido en PAHs (de sus siglas en inglés *polycyclic aromatic hydrocarbons*), el contenido en azufre o la viscosidad cinemática entre otras, son similares a las del gasóleo comercial.

Los resultados de los análisis realizados sobre la mezcla de fracción diésel al 50 % (en peso) con diésel comercial mostraron que el producto resultante cumplía todas las especificaciones requeridas por la normativa para ser empleado como combustible de automoción (diésel clase A), es decir, los parámetros exigidos por la legislación española (Real Decreto 61/2006) para su utilización en motores diésel de automoción y, por consiguiente, también todos los parámetros exigidos por el estándar EN 590:2014 + A1:2017. La mezcla fue probada con éxito en banco de motores y, posteriormente, validada en un vehículo de recogida de RSUs de la flota de URBASER, S.A. La prueba se realizó durante una jornada de recogida de residuos urbanos nocturna (fracción todo uno) en la ciudad de Madrid, sin observarse ninguna diferencia en el consumo y prestaciones respecto al uso del diésel sintético. Esta acción ha sido difundida en diferentes medios especializados [9 – 14].

Este resultado es muy importante para la empresa ya que URBASER, S.A. consume anualmente más de 20 millones de litros de diferentes tipos de diésel. Las plantas de tamaño medio, en las que se ha pensado para el escalado de la tecnología de valorización de residuos plásticos, tendrían una capacidad de producción anual de unos 4.7 millones de litros de diésel. Por lo tanto, pensando en el autoconsumo y teniendo en cuenta el consumo de combustible que realiza la empresa, el hecho de poder contar con un combustible totalmente comercial si se mezcla al 50 % (en peso) tendría una gran repercusión. Se podría sustituir gran parte del consumo de diésel comercial por el diésel obtenido a partir de residuos plásticos (autoconsumo) con las consiguientes ventajas económicas y medioambientales. Entre estas ventajas destaca el aprovechamiento integral de los residuos plásticos de naturaleza poliolefínica, logrando cierta autosuficiencia energética y el aumento de la jerarquía en la gestión de los mismos, ya que actualmente son eliminados en vertedero. La eliminación de este tipo de residuos plásticos en vertedero se sustituiría por un proceso de valorización, lo que permitiría avanzar hacia un modelo de gestión más sostenible.

#### **6.4. DISEÑO ASISTIDO POR SIMULACIÓN AVANZADA DE UN REACTOR CATALÍTICO DE HIDROGENACIÓN**

Una de las opciones para mejorar la calidad de los líquidos de pirólisis para su uso como combustible de automoción es el hidrotreatmento catalítico, que permite aumentar la estabilidad a la oxidación del producto líquido mediante la hidrogenación de olefinas y disminuir el contenido en azufre. Ante la necesidad de diseñar un reactor catalítico para llevar a cabo el proceso de hidrogenación de los líquidos de pirólisis obtenidos en la planta piloto a partir de polietileno de baja densidad, se utilizaron técnicas de simulación avanzada (*Computational Fluid Dynamics o CFD*) con el objetivo de determinar tanto el tamaño del equipo como las condiciones más adecuadas en las que el proceso debería transcurrir. El diseño inicial propuesto para el reactor se realizó considerando que el equipo debe integrarse en una instalación ya existente, por lo que estuvo determinado por la capacidad de producción de la planta piloto y la disponibilidad de un fluido refrigerante (aceite térmico) capaz de evacuar calor a temperaturas elevadas, ya que la reacción de hidrotreatmento es exotérmica y se desarrolla a unos 375 °C. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, el diseño propuesto para desarrollar el modelo 3D consistió en un

reactor multi-tubular de lecho fijo con 37 tubos en los que se alojaría el lecho catalítico y por los que circularían los líquidos de pirólisis y una carcasa exterior que rodea los tubos por la que circularía el aceite térmico a contracorriente. La carcasa se diseñó con un diámetro interno de 344 mm y los tubos con un diámetro interno de 38 mm y una longitud de 2000 mm. A continuación se detallan los resultados del modelo CFD y del estudio termodinámico que se obtuvieron considerando las dimensiones y geometría descritas anteriormente.

#### **6.4.1. Resultados del modelo CFD**

Según los resultados obtenidos a partir del modelo CFD (validado por comparación con datos experimentales en condiciones isotermas), con tiempos espaciales mayores de 0.3 h se puede conseguir la conversión completa de olefinas con una longitud de reactor de unos 1000 mm. Las consideraciones con respecto a la temperatura en el interior del reactor indican que el calor y el aumento de temperatura se concentran en la zona del reactor próxima a la entrada, debido a que la mayor fracción de olefinas reacciona en este espacio. No obstante, el perfil de temperaturas obtenido para diferentes tiempos espaciales muestra que en ningún caso la temperatura se eleva más de 40 °C. Además, el aceite térmico es capaz de mantener controlada la temperatura de reacción y refrigerar la mezcla reaccionante hasta la temperatura de entrada antes de la salida del equipo. Estos gradientes de temperatura se consiguen mitigar por completo si el caudal de aceite térmico se aumenta hasta 0.5 m<sup>3</sup>/h, aunque hay que tener en cuenta que el descenso de temperatura más drástico en la zona inicial del equipo conlleva la disminución de la actividad de hidrogenación, siendo necesario un compromiso entre estos dos factores que hay que considerar en el diseño final.

El análisis de sensibilidad de la relación entre la cantidad de hidrógeno y la de líquidos de pirólisis mostró que un incremento en este valor (manteniendo el caudal de líquidos de pirólisis constante) provoca un descenso de la temperatura de reacción, debido principalmente a dos efectos: por un lado existe mayor cantidad de material para calentar y, por otro, el efecto de dilución provoca que la concentración de las olefinas sea menor y ello conlleva un descenso en la velocidad de reacción con la consiguiente disminución de la temperatura. No obstante, estos efectos son menos acusados que los observados al modificar el tiempo espacial o el caudal de aceite térmico.

#### **6.4.2. Evaluación termodinámica de la condensación**

Para todos los sistemas termodinámicos considerados, el equilibrio gas – líquido se evaluó considerando que los hidrocarburos en la corriente de salida se encuentran en forma de parafinas, que son las especies más pesadas y con mayor tendencia a provocar problemas de condensación. Los resultados muestran que la condensación de los hidrocarburos se puede evitar si la presión total en el interior del reactor se mantiene por debajo de 45 barg. Además, el aumento de la relación entre el hidrógeno y los líquidos de pirólisis también reduce la tendencia a la condensación debido al efecto de la dilución, por lo que es preferible operar con relaciones H<sub>2</sub>/líquidos de pirólisis cuyo valor sea superior a 350 NL/L.



## 6.5. REFERENCIAS

- [1] **Fast – Berglund, Å., Bligård, L., Åkerman, M., Karlsson, M., 2014.** Using the TRL – methodology to design supporting ICT – tools for production operators. *Procedia CIRP*. 17, 726 – 731.
- [2] **Altunok, T., Cakmak, T., 2010.** A technology readiness levels (TRLs) calculator software for systems engineering and technology management tool. *Advances in Engineering Software*. 41 (5), 769 – 778.
- [3] **Beims, R.F., Simonato, C.L., Wiggers, V.R., 2019.** Technology readiness level assessment of pyrolysis of trygliceride biomass to fuels and chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 112, 521 – 529.
- [4] **Murata, K., Sato, K., Sakata, Y., 2004.** Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 71 (2), 569 – 589.
- [5] **European Committee for Standardization (CEN), 2017.** EN 590:2014 + A1:2017 – Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods. Work Item Number: 00019524.
- [6] **Spain, 2006.** Real Decreto 61/2006 de 31 de enero de 2006, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. BOE núm. 41. Referencia: BOE – A – 2006 – 2779.
- [7] **Onwudili, J.A., Insura, N., Williams, P.T., 2009.** Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86 (2), 293 – 303.
- [8] **Miandad, R., Barakat, M.A., Aburiazaza, A.S., Rehan, M., Ismail, I.M.I., Nizami, A.S., 2017.** Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 119, 239 – 252.
- [9] **CLH, S.A. (Compañía Logística de Hidrocarburos), 2019.** Combustible alternativo. *Acerca, la revista de la gente de CLH*. 56, 5.
- [10] **Escudero, E., 2020.** Urbaser y CLH desarrollan combustible diésel a partir de residuos plásticos. *AmbientePlástico*. <https://www.ambienteplastico.com/urbaser-y-clh-desarrollan-combustible-diesel-a-partir-de-residuos-plasticos/> (Acceso 09.10.2020).
- [11] **Archyde, 2020.** How to obtain recycled diesel from plastic waste. *Archyde*. <https://www.archyde.com/how-to-obtain-recycled-diesel-from-plastic-waste/> (Acceso 09.10.2020).
- [12] **Economíadehoy.es, 2020.** Urbaser y CLH investigan con éxito la obtención de combustible a partir de residuos plásticos. *Economíadehoy.es*.

<https://www.economiadehoy.es/urbaser-y-clh-investigan-con-exito-la-obtencion-de-combustible-a-partir-de-residuos-plasticos> (Acceso 09.10.2020).

[13] **Mundopetróleo, 2020.** CLH y Urbaser desarrollan con éxito un proyecto para obtener combustibles a partir de residuos plásticos. Mundopetróleo.

<https://mundopetroleo.com/news/new/nw/clh-y-urbaser-desarrollan-con-exito-un-proyecto-para-obtener-combustibles-a-partir-de-residuos-plasticos>.

(Acceso 09.10.2020).

[14] **ProfesionalesHoy, 2020.** Urbaser y CLH investigan con éxito la obtención de combustible a partir de residuos plásticos. ProfesionalesHoy.

<https://profesionaleshoy.es/energia/2020/10/05/urbaser-y-clh-investigan-con-exito-la-obtencion-de-combustible-a-partir-de-residuos-plasticos/14712> (Acceso 09.10.2020).

## **Capítulo 7**

### **Conclusiones**



## 7.1. CONCLUSIONES

Como conclusiones principales de todas las actividades y tareas realizadas durante el desarrollo de la Tesis Doctoral destacan:

- La demostración de la viabilidad técnica del proceso termoquímico de transformación de residuos plásticos de naturaleza poliolefínica (principalmente polietileno de baja densidad) en líquidos de pirólisis de alta calidad en un estado de TRL 7, con rendimientos superiores al 85 % (en peso).
- La obtención de una fracción diésel que mezclada al 50 % (en peso) con diésel comercial cumpliría todas las especificaciones requeridas por la normativa para ser empleado como combustible de automoción (diésel clase A), habiéndose validado con éxito su uso en un vehículo de recogida de RSUs de la flota de URBASER, S.A.

La consecución de estos hitos se ha alcanzado a través del desarrollo de las siguientes actividades: 1) identificación y caracterización del material de partida; 2) puesta en marcha y operación de una planta piloto con una capacidad de procesamiento de 80 kg/h; y 3) análisis del producto líquido obtenido desde diferentes prismas (como materia prima y como combustible de automoción). Además, se ha diseñado un reactor catalítico para llevar a cabo el proceso de hidrogenación de los líquidos de pirólisis, utilizando herramientas de fluidodinámica computacional (CFD) y simulación avanzada.

A continuación, se muestran las principales conclusiones obtenidas para cada uno de los puntos indicados anteriormente.

### **Identificación y caracterización de la materia prima**

Los residuos plásticos tipo film procedentes de residuos sólidos urbanos han demostrado ser un material de partida adecuado para procesos de pirólisis encaminados a la obtención de líquidos de alta calidad para su uso en la industria petroquímica o como combustible.

El tipo de selección/recuperación de la fracción film (manual o automática) juega un papel clave sobre la calidad y composición de los residuos, afectando en gran medida a la presencia de contaminantes y aditivos.

De los diferentes residuos plásticos tipo film que usualmente se recuperan en las plantas convencionales de tratamiento de residuos sólidos urbanos, el plástico film blanco exhibió un mayor potencial para su uso directo en procesos de reciclado químico, aunque dependiendo de la aplicación final podría ser necesario llevar a cabo también un proceso previo de acondicionamiento o pretratamiento.

El proceso de pretratamiento se considera especialmente necesario para el caso del plástico film color, ya que mejora notablemente la calidad de la materia prima alimentada y, por lo tanto, el rendimiento y calidad del producto líquido obtenido, además de asegurar la estabilidad operacional del proceso. Durante el pretratamiento se consigue la eliminación de impuros y compuestos no deseados, principalmente materiales

orgánicos y lignocelulósicos. Las características de los materiales después del proceso de pretratamiento son similares a las del plástico comercial. El único hecho destacable es la presencia minoritaria de polipropileno en las muestras obtenidas a partir de residuos plásticos urbanos sin que esto suponga un perjuicio, ya que este tipo de polímero es una poliolefina que puede introducirse al proceso, aunque en cantidades limitadas para evitar que su presencia afecte al rendimiento y composición de los líquidos de pirólisis.

Los estudios reológicos realizados sobre los materiales pretratados mostraron que la temperatura y la velocidad de cizalla son variables críticas. Estos materiales mostraron un comportamiento típico de fluidos no newtonianos, con una brusca disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla (principalmente a velocidades de cizalla mayores de  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ). Las curvas de viscosidad, la relación entre volumen específico, presión y temperatura (diagrama PVT), así como la capacidad calorífica del material son factores importantes para el diseño de algunas de las unidades y operaciones del proceso, tales como sistemas de agitación, trasvase del polímero, transferencia de calor, etc.

Por último, es importante destacar que los materiales alimentados al proceso presentaron un contenido bajo en halógenos ( $\sim 1000 \text{ ppm}$ ) y azufre ( $\sim 85 \text{ ppm}$ ), lo cual es una ventaja desde el punto de vista operacional y también para los productos finales. Por otro lado, los residuos plásticos presentaron concentraciones relativamente elevadas de algunos metales como Ca (compuesto mayoritario), Al, Fe, K, Na, Mg, Ti, Si P o Zn. No obstante, la presencia de estos metales no ha supuesto ningún inconveniente desde el punto de vista operacional y, además, por las características del proceso de pirólisis, su concentración en el producto líquido no es significativa y, por lo tanto, no supone un problema para su utilización como combustible o como materia prima en la industria petroquímica.

### **Puesta en marcha y operación de la planta piloto**

Se ha realizado la puesta en marcha de una planta piloto de nueva construcción, optimizando la metodología de trabajo y programación del PLC, y realizando los ajustes operacionales necesarios para la operación en continuo en condiciones de seguridad.

Se ha operado con éxito la instalación experimental de valorización de residuos plásticos de  $80 \text{ kg/h}$  de capacidad de procesamiento durante un tiempo superior a 300 horas, lo que ha permitido alcanzar un grado de madurez de la tecnología TRL 7.

Se han conseguido rendimientos a líquido por encima del 85 %, punto clave para la viabilidad económica del proceso. El rendimiento a gas se situó en torno al 8 – 12 % siendo su poder calorífico de unas  $11000 \text{ kcal/kg}$  (similar al butano comercial). Aunque el gas no es el producto principal del proceso, conseguir un gas con un poder calorífico elevado es fundamental para cubrir las necesidades energéticas del proceso, contribuyendo a mejorar la viabilidad técnica y rentabilidad de la tecnología, así como su comercialización.

Los resultados experimentales obtenidos son coherentes con los encontrados en la literatura científica para procesos de pirólisis de polietileno llevados a cabo en continuo y a presión. La presión y la temperatura de craqueo térmico juegan un papel fundamental tanto en velocidad de volatilización como en la velocidad de formación de dobles enlaces.

Para una temperatura de 430 °C y una presión de 5 barg, estos valores se sitúan en torno a 0.6 – 0,8 h<sup>-1</sup> y 1,6 – 2.6 mol·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, respectivamente.

### **Análisis de los productos líquidos obtenidos**

Los líquidos obtenidos a partir de la pirólisis de plástico film post-consumo segregado de los residuos sólidos urbanos han demostrado tener un gran potencial para su uso como materia prima para la industria petroquímica, ya que consisten en una mezcla de hidrocarburos C4 – C44, más ligeros que el crudo de petróleo, y de naturaleza fundamentalmente parafínica (50 – 58 %, en peso). Además, teniendo en cuenta que los líquidos de pirólisis están también constituidos por olefinas (19 – 23 %, en peso) y compuestos aromáticos (14 – 19 %, en peso), podrían resultar también de interés para otro tipo de industrias, como la producción de detergentes o de nuevos plásticos, muy cercanas al sector petroquímico.

Respecto al uso de los líquidos de pirólisis como combustible de automoción, los resultados del análisis de propiedades llevado a cabo bajo el estándar EN 590:2014+A1:2017 (utilizado a nivel europeo como referencia para gasóleo de automoción) mostraron que estos líquidos están constituidos por una mezcla de hidrocarburos en el rango del diésel (~ 50 % vol. en el intervalo de temperaturas de ebullición de 180 – 380 °C). Los resultados también revelaron que los líquidos de pirólisis obtenidos cumplen la mayor parte de las especificaciones requeridas para los gasóleos de automoción. Sin embargo, los valores de densidad, límites de destilación, punto de inflamación y punto de obstrucción de filtro en frío quedan fuera de especificaciones. Por lo tanto, los líquidos de pirólisis no podrían ser utilizados directamente como combustibles de automoción.

La destilación de los líquidos de pirólisis en el rango del diésel y la optimización de las temperaturas de corte permitieron obtener un producto líquido que, mejorado con aditivos, cumplía todas las especificaciones requeridas para el diésel de automoción, a excepción de la densidad. El rendimiento de la etapa de destilación para las temperaturas de corte más adecuadas (180 – 395 °C) se situó en torno al 54 % (en peso), por lo que se podrían llegar a obtener unos 535 litros de hidrocarburos en el rango del diésel por cada tonelada de plástico film alimentada al proceso.

La mezcla al 50 % (en peso) del producto obtenido tras la destilación de los líquidos de pirólisis en el rango del diésel con gasóleo estándar comercial, junto con el uso de aditivos para mejorar el punto de obstrucción de filtro en frío y la estabilidad a la oxidación, han permitido obtener un combustible de automoción completamente comercial, que ha sido validado en banco de motores y probado con éxito en un vehículo de recogida de RSUs de la flota de URBASER, S.A. Este producto cumpliría todos los parámetros exigidos por la legislación española (Real Decreto 61/2006) para su utilización en motores diésel de automoción y, por consiguiente, también todos los parámetros exigidos por el estándar EN 590:2014 + A1:2017.

### **Diseño del reactor de hidrotratamiento catalítico**

El diseño propuesto para el reactor de hidrotratamiento catalítico de los líquidos de pirólisis procedentes de la planta piloto consiste en un reactor multi-tubular de lecho fijo con 37 tubos en los que se aloja el catalizador y por los que circulan los líquidos de pirólisis y una carcasa exterior que rodea los tubos por la que circula el aceite térmico (fluido refrigerante) a contracorriente. La carcasa cuenta con un diámetro interior de 344 mm y los tubos con un diámetro interno de 38 mm y una longitud de 2000 mm. Con estas dimensiones y geometría los resultados del modelo CFD han mostrado que el reactor propuesto contaría con la longitud suficiente para llevar a cabo la hidrogenación completa de las olefinas trabajando con tiempos espaciales mayores de 0.3 h. Además, el aceite térmico sería capaz de controlar la temperatura en el interior del reactor y mantenerla en 375 °C, que es el valor óptimo para que transcurra la reacción de hidrogenación de olefinas. Por su parte, el estudio termodinámico indica que con valores de presión por debajo de 45 barg y valores de la relación H<sub>2</sub>/líquidos de pirólisis por encima de 350 LN/L no existirían problemas de condensación de los hidrocarburos en el interior del reactor. Teniendo en cuenta los resultados de los análisis realizados, se ha considerado que el acero A – 316L podría ser un material adecuado para la construcción del reactor catalítico. El diseño propuesto para el equipo construido en este material podría soportar hasta 50 barg en el interior de los tubos y 16 bar en la carcasa, y operar a temperaturas de hasta 400 °C. Estos límites permitirían llevar a cabo las reacciones de hidrotratamiento con margen de seguridad suficiente.



