

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PLASTICS CATALYTIC PYROLYSIS IN A FOUNTAIN
CONFINED CONICAL SPOUTED BED REACTOR
FOR FUEL PRODUCTION**

TESIS DOCTORAL

Santiago Orozco Hernández

Enero, 2024

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PLASTICS CATALYTIC PYROLYSIS IN A FOUNTAIN
CONFINED CONICAL SPOUTED BED REACTOR
FOR FUEL PRODUCTION**

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química

Presenta

Don Santiago Orozco Hernández

Enero, 2024

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. GENERACIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS	7
1.2. RUTAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS	13
1.2.1. Situación actual de la gestión de los residuos plásticos en la UE	13
1.2.2. Visión general de la gestión de los residuos plásticos	15
1.2.3. Reciclado secundario (mecánico)	17
1.2.4. Degradación	18
1.2.5. Reciclado terciario (químico)	20
1.2.6. Reciclado cuaternario (valorización energética)	20
1.3. PROCESOS TERMOQUÍMICOS DE VALORIZACIÓN DE PLÁSTICOS	23
1.3.1. Solvólisis	23
1.3.2. Gasificación	25
1.3.3. Incorporación de plásticos en la refinería	28
1.3.4. Pirólisis y reformado en línea	33
1.4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS PLÁSTICOS	38
1.4.1. Tecnologías de pirólisis	39
1.4.1.1. Reactores de lecho fijo	43
1.4.1.2. Reactores de lecho fluidizado	43

1.4.1.3. Reactor de tornillo	46
1.4.1.4. Reactor asistido por microondas	47
1.4.1.5. Reactor spouted bed cónico (CSBR)	49
1.4.1.6. Reactores de plasma	54
1.4.1.7. Otros reactores	55
1.4.2. Pirólisis térmica	57
1.4.2.1. Producción de ceras	57
1.4.2.2. Producción de BTX	59
1.4.2.3. Producción de olefinas ligeras	61
1.4.3. Pirólisis catalítica	64
1.4.3.1. Tipos de catalizadores	65
1.4.3.2. Estrategias de pirólisis	66
1.4.3.3. Procesos de pirólisis catalítica	68
2. EXPERIMENTAL	75
2.1. MATERIALES	77
2.1.1. Alimentaciones	77
2.1.2. Catalizador	78
2.2. PLANTA PILOTO	79
2.2.1. Sistema de alimentación de sólidos	80
2.2.2. Sistema de alimentación de gases	81
2.2.3. Sistema de alimentación de líquidos	81
2.2.4. Precalentador de gases	82
2.2.5. Sistema de reacción	82

2.2.6. Sistema de separación	83
2.3. CONDICIONES DE OPERACIÓN	85
2.3.1. Pirólisis de plásticos	85
2.3.2. Pirólisis oxidativa	86
2.3.3. Desactivación del catalizador	86
2.4. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS	88
2.4.1. Análisis de los productos volátiles	88
2.4.1.1. Cromatografía de gases volátiles	88
2.4.1.2. Cromatografía de gases permanentes	92
2.4.2. Análisis de los componentes de la fracción líquida	95
2.4.3. Determinación de la fracción sólida, ceras	95
2.5. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	96
2.5.1. Propiedades físicas	96
2.5.2. Acidez total	97
2.5.3. Oxidación a temperatura programada (TPO)	98
2.5.4. Espectroscopía Raman	98
3. DETERMINATION OF STABLE OPERATING CONDITIONS FOR PLASTICS FAST PYROLYSIS IN FOUNTAIN CONFINED SPOUTED BEDS	99
3.1. PARAMETERS CONSIDERED IN DEFLUIDIZATION TESTS	106
3.2. EFFECT OF PROCESS CONDITIONS	112
3.2.1. Effect of plastic type	112
3.2.2. Effect of $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$ ratio	116

3.2.3. Effect of spouting velocity	118
3.2.4. Effect of catalyst loading	120
3.3. DISCUSSION	123
4. INFLUENCE OF OPERATING CONDITIONS IN HDPE CATALYTIC FAST PYROLYSIS	127
4.1. EFFECT OF SPACE-TIME ON PRODUCT DISTRIBUTION	132
4.2. EFFECT OF TEMPERATURE ON PRODUCT DISTRIBUTION	139
4.3. DISCUSSION	146
5. OXIDATIVE CATALYTIC FAST PYROLYSIS OF HDPE	151
5.1. DETERMINATION OF ER VALUES FOR AUTOTHERMAL OPERATION	155
5.2. EFFECT OF ER ON PRODUCT YIELDS AND THEIR COMPOSITIONS	158
5.2.1. Product yields	158
5.2.2. Gas product	161
5.2.3. Liquid Product	162
5.3. DISCUSSION	168
6. INFLUENCE OF OXIDATIVE CONDITIONS ON THE FCC SPENT CATALYST DEACTIVATION IN HDPE FAST PYROLYSIS	171
6.1. EVOLUTION OF PYROLYSIS PRODUCT DISTRIBUTION WITH TIME ON STREAM	174
6.2. EVOLUTION OF CATALYSTS PROPERTIES	183
6.3. DISCUSSION	192
7. SUMMARY	195

8. CONCLUSIONS	199
9. NOMENCLATURE	205
10. REFERENCES	211
11. DISSEMINATION OF RESULTS	251
11.1. PUBLICATIONS DERIVED FROM THE THESIS	253
11.2. OTHER PUBLICATIONS	255

OBJETIVOS

Esta tesis doctoral se enmarca dentro de una amplia línea de investigación que aborda el desarrollo de procesos térmicos y catalíticos para la valorización de biomasa y residuos plásticos para la obtención de combustibles líquidos, materias primas, como olefinas y aromáticos, e hidrógeno. Los conocimientos adquiridos en la pirólisis, pirólisis-reformado y gasificación de biomasa y plásticos en el reactor de spouted bed cónico, han motivado la realización de esta tesis. Así, el objetivo principal de esta tesis es avanzar en la valorización de plásticos progresando en el proceso de pirólisis catalítica de plásticos dirigida a la obtención de combustibles líquidos (gasolina o diesel). Para ello, se propone un novedoso sistema de reacción basado en el reactor de spouted bed cónico, incorporando dos dispositivos innovadores como son el tubo central y el sistema de confinamiento de la fuente, con objeto de mejorar el contacto gas-sólido, y así la efectividad del catalizador, y poder trabajar con catalizadores de granulometría fina y baja actividad. Con esto, se pretende solucionar las limitaciones de los spouted bed cónicos convencionales en los procesos de pirólisis, de acuerdo con los siguientes objetivos específicos:

- Mejorar la tecnología de pirólisis para evitar problemas operacionales, tales como el arrastre de partículas, la aglomeración de partículas de catalizador con el plástico fundido y la posterior defluidización del lecho. Este propósito implica los siguientes sub-objetivos:
 - o Analizar el efecto del uso del sistema de confinamiento de la fuente sobre la distribución de tiempos de residencia en el reactor, arrastre de sólidos y la estabilidad hidrodinámica del lecho.
 - o Evaluar la influencia del tipo de plástico y la relación masa de lecho/caudal de plástico en la temperatura mínima de defluidización.
 - o Establecer las condiciones de operación adecuadas (temperatura, caudal de gas, masa del lecho, cantidad de catalizador, tamaño de partícula) para operar en régimen continuo sin problemas operacionales.
- Optimizar el proceso de pirólisis catalítica desde el punto de vista de las condiciones de operación. Para el cumplimiento de este objetivo se plantean los siguientes sub-objetivos:
 - o Evaluar experimentalmente el comportamiento del régimen spouted bed con sistema de confinamiento de la fuente en la pirólisis de HDPE con catalizador de FCC.
 - o Analizar el efecto de la temperatura y del tiempo espacial sobre el rendimiento y composición de los productos obtenidos en la pirólisis.

- Estudiar los mecanismos de reacción del proceso de pirólisis catalítica de plásticos.
 - Determinar el efecto de la adición de oxígeno al proceso de pirólisis con el objetivo de llevar a cabo el proceso en condiciones autotérmicas. Para ello se plantean los siguientes sub-objetivos:
 - Calcular la cantidad de aire necesaria en la alimentación para operar en régimen autotérmico, mediante la realización de balances de materia y energía.
 - Evaluar el efecto de la presencia de oxígeno en la selectividad del proceso hacia productos de interés, así como su influencia en el mecanismo de reacción.
 - Determinar el efecto de la presencia de oxígeno en el medio de reacción sobre la estabilidad del catalizador y el proceso de desactivación.
 - Analizar el mecanismo de desactivación por formación y evolución del coque en atmósfera parcialmente oxidante, y compararlo con el obtenido en la pirólisis en atmósfera inerte.
-

1

INTRODUCCIÓN

Esta tesis se enmarca dentro del actual proceso de transición energética y desarrollo de la economía circular en el que los residuos son reintroducidos al ciclo de producción. Así, se analiza en primer lugar la situación actual de la generación y gestión de los plásticos residuales. Además, se describe el estado de desarrollo e implantación de las principales rutas de gestión de estos residuos (Apartado 1.2), haciendo especial hincapié en los procesos termoquímicos (Apartado 1.3). Así, se analiza en mayor profundidad el desarrollo de las principales tecnologías de pirólisis (Apartado 1.4). Por último, se destacan las principales estrategias de valorización de residuos plásticos mediante procesos de pirólisis poniendo el foco en procesos altamente eficientes y selectivos hacia productos valiosos.

1.1. GENERACIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS

En las últimas décadas los plásticos se han convertido en uno de los componentes primordiales y omnipresentes en la sociedad moderna. Por ello, se ha observado una creciente demanda anual, ya que gracias a su versatilidad se pueden utilizar en numerosos sectores, como en el envasado de alimentos, electrónica y construcción, entre otras. Sin embargo, esta creciente demanda ha venido acompañada de una enorme cantidad de residuos plásticos.

Actualmente, se producen aproximadamente 350 Mt/año de termoplásticos en todo el mundo (y alrededor de 391 Mt de plásticos totales), y se estima que esta cifra pueda aumentar a más de 580 Mt/año para 2050 (Plastic – The facts 2022). De hecho, en la Figura 1.1 se puede observar como en la última década la producción de plásticos ha aumentado en 100 millones de toneladas, aproximadamente. También cabe señalar que hubo un estancamiento en el año 2020 como consecuencia de la pandemia de la COVID-19. Sin embargo, en el año 2021 se produjo un aumento significativo, debido posiblemente al aumento en el uso de equipos de protección personal, vajillas desechables y alimentos envasados en recipientes plásticos (Jiang y cols., 2022).

Por otro lado, en la Figura 1.1 también se puede ver como la producción anual de plásticos en Europa se ha mantenido constante durante los últimos años. Esto se debe a las políticas implantadas por la Unión Europea para controlar el uso de plásticos, mediante el Plan de acción de la UE para la economía circular de diciembre de 2015, en el que citaba a los plásticos como una prioridad clave, y se comprometía a «preparar una estrategia en la que se aborden los retos que plantean los plásticos a lo largo de toda la cadena de valor y teniendo en cuenta la totalidad de su ciclo de vida». En 2017, la Comisión confirmó que se

centraría en la producción y utilización de los plásticos, y que trabajaría en pro de garantizar que en 2030 todos los envases de plástico sean reciclables.

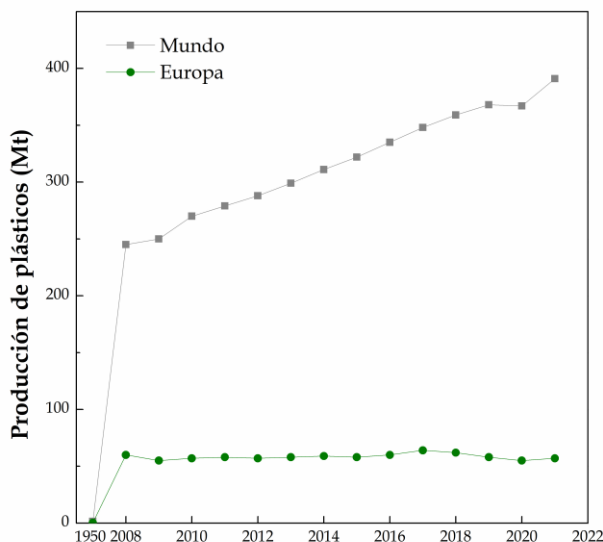


Figura 1.1. Producción de plástico a nivel mundial y europeo desde 1950 a 2021, en millones de toneladas métricas.

En la Figura 1.2 (Plastic - The facts 2022) se muestra la distribución de la producción de plásticos por tipo y aplicación. Los resultados muestran que las poliolefinas (polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polipropileno (PP)) junto con el poliestireno (PS) representan alrededor del 50% en peso de la producción total de plásticos. El inconveniente reside en que los residuos que provienen de estos tienen una estructura regular y no polar en los enlaces C-C de las poliolefinas, lo que las hace altamente resistentes a la descomposición en ambientes ácidos y alcalinos o por la influencia de la luz ultravioleta. Además de lo anterior, su estructura es mayoritariamente 'desconocida' para los microorganismos, lo que dificulta aún más su degradación y, como consecuencia, estos residuos permanecerán en el medio ambiente durante varias décadas.

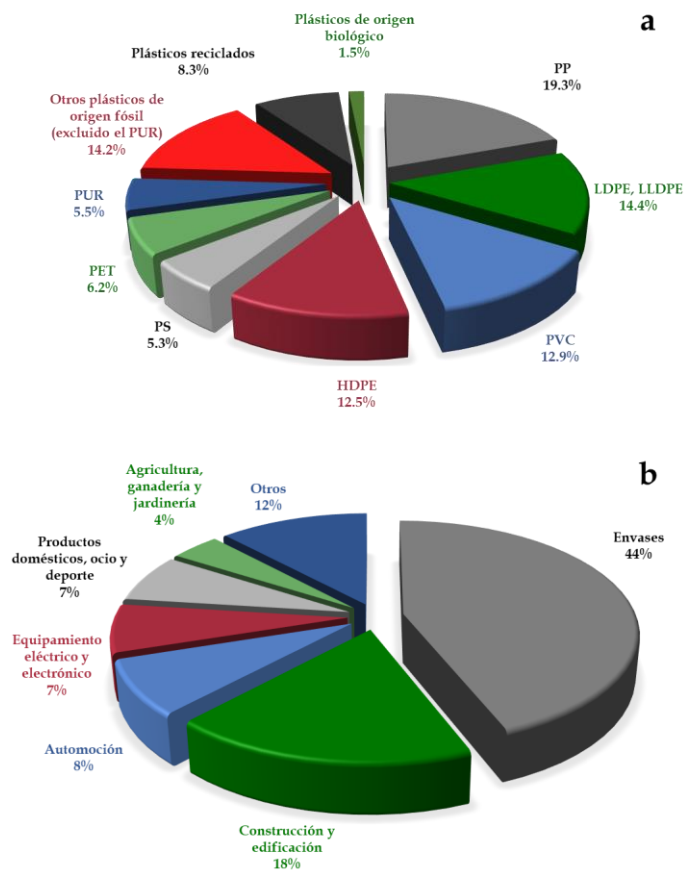


Figura 1.2. Distribución de la producción de plásticos por (a) tipo y (b) aplicación.

En la Tabla 1.1 se muestran los diferentes tipos de plásticos y sus aplicaciones más comunes. Como se puede observar, muchas de estas aplicaciones son de un único uso, lo que conduce a la producción de un gran volumen de residuos, con los problemas medioambientales que esto conlleva.

Para minimizar la contaminación producida por los plásticos, las autoridades optaron hace algunos años por incinerar estos desechos. Sin embargo, aunque la incineración puede reducir el volumen de estos residuos en un 90-99% (Jiang y cols., 2022), esta práctica produce hidrocarburos aromáticos policíclicos, monóxido de carbono, furanos y otros gases tóxicos, los cuales son perjudiciales tanto para la salud humana como para el medioambiente (Figura 1.3). Por lo tanto, resulta necesario buscar otras alternativas para la gestión de los residuos plásticos, como el reciclaje.

Tabla 1.1. Tipos de plásticos y sus aplicaciones más comunes

Tipo de plástico	Abreviatura	Aplicaciones
Polietileno de alta densidad	HDPE	<p>Envases para lácteos, cosméticos, detergentes, productos químicos, etc.</p> <p>Bolsas para productos frescos</p> <p>Tuberías de saneamiento, drenaje y protección de cables</p> <p>Juguetes</p>
Polietileno de baja densidad	LDPE	<p>Bolsas, embalajes y sacos</p> <p>Cubiertas para cables de energía y telecomunicación</p> <p>Juguetes</p> <p>Piezas para automóviles</p>
Polietileno lineal de baja densidad	LLDPE	<p>Envolturas de plástico, elásticas y bolsas</p> <p>Juguetes</p> <p>Tuberías, baldes y contenedores</p> <p>Tapas y cubiertas</p>
Cloruro de polivinilo	PVC	<p>Tuberías</p> <p>Perfiles de ventana</p> <p>Recubrimiento de cableado eléctrico</p>

Tabla 1.1. Continúa.

Tipo de plástico	Abreviatura	Aplicaciones
Polipropileno	PP	Parachoques de automóviles Botellas y depósitos de combustible Juguetes, cepillos de dientes Contenedores de alimentos Material de laboratorio Impresión 3D FDM
Poliestireno	PS	Equipos electrónicos Juguetes Maquinillas de afeitar desechables Bandejas para alimentos Aislante térmico y acústico Chalecos salvavidas, cascos para ciclistas y motoristas
Tereftalato de polietileno	PET	Botellas, vasos, bandejas y tupper

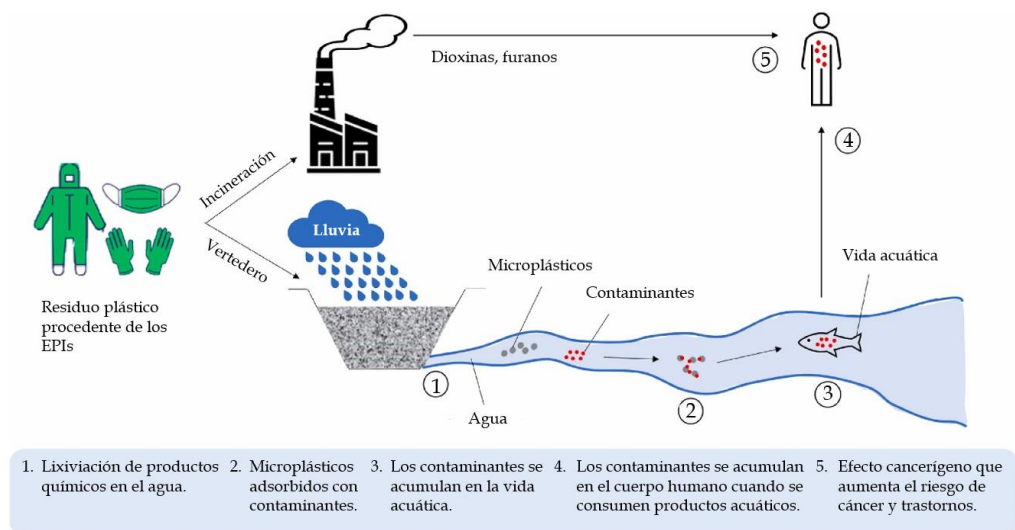


Figura 1.3. Impactos adversos de los vertederos y la incineración (Tan y cols., 2023).

1.2. RUTAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS

1.2.1. Situación actual de la gestión de los residuos plásticos en la UE

En la actualidad, en Europa la recuperación energética es la medida más recurrente para deshacerse de los residuos plásticos, seguida por el reciclaje. Aún así, el 25% de estos residuos se continúan eliminando en vertederos, con los problemas asociados que esto conlleva. De hecho, en 2019 los científicos estimaron que en la producción e incineración de plástico se emitieron alrededor de 850 millones de toneladas de gases de efecto invernadero en el mundo, y que para 2050 estas emisiones podrían aumentar hasta 2800 millones de toneladas. Sin embargo, esta situación se podría reducir con un mejor reciclaje.

A pesar de lo mencionado anteriormente, Europa tiene un problema, ya que alrededor de la mitad del plástico que se recicla se trata en países fuera de la UE, debido a la falta de capacidad y tecnología o por falta de recursos financieros. Por este motivo, gran parte de este plástico se enviaba a China, pero este país ha aumentado las restricciones para evitar la importación de residuos. Por ello, la UE busca soluciones que permitan el desarrollo de la economía circular y respetuosas con el medioambiente para evitar la acumulación de residuos en los vertederos o el aumento de la incineración.

Los principales problemas del reciclaje del plástico son la calidad y el precio del producto reciclado, comparados con el plástico virgen. Esto se debe a que el plástico ha sido adaptado a las necesidades estéticas y funcionales de cada fabricante, haciendo que las materias primas utilizadas sean diversas.

Por todo ello, desde la UE se han ido buscando soluciones para hacer frente a estos retos. Así, en 2015 el Parlamento Europeo aprobó la restricción de las bolsas de plástico de usar y tirar. En junio de 2019 adoptó nuevas normas para atajar los residuos plásticos, que introdujeron una serie de medidas relativas a los 10 principales plásticos de un solo uso que se encuentran en las playas europeas, así como las artes de pesca.

Los 10 productos plásticos de un solo uso encontrados a orillas del mar son:

1. Botellas, tapones y tapas.
2. Colillas de cigarro.
3. Bastoncillos de algodón.

4. Paquetes de patatas fritas, envoltorios de golosinas y caramelos.
5. Productos sanitarios, como toallitas, tampones, etc.
6. Bolsas de plástico.
7. Cubiertos, pajitas y mezcladores.
8. Vasos, tazas y tapas.
9. Globos y palos para sostenerlos.
10. Recipientes para alimentos, incluidos envases de comida rápida.

Esta legislación también incluye un objetivo para que las botellas de plástico deban usar un 25% de contenido reciclado en 2025, y del 30% en 2030.

Otra medida que tomó la UE fue la del Pacto Verde Europeo, en el que se marca como objetivo que el 55% de los residuos de embalajes plásticos se deben reciclar para el año 2030. Para conseguirlo, propuso crear estándares de calidad para los plásticos secundarios, mejorar su certificación, introducir normas obligatorias sobre el contenido mínimo de reciclado y rebajar el IVA de los productos reciclados.

Y, por último, en noviembre de 2022 la Comisión propuso nuevas normas sobre envases para toda la UE, que incluye propuestas para mejorar el diseño de los envases, como un etiquetado claro, para fomentar la reutilización y el reciclaje. Además, defiende la transición a plásticos de base biológica, biodegradables y compostables.



Figura 1.4. Esquema de la gestión de residuos plásticos en una economía circular (Plastic – The facts 2022).

1.2.2. Visión general de la gestión de los residuos plásticos

Como se puede observar, el sistema de gestión mostrado en la Figura 1.4 se basa en la norma de las tres erres: Reducir, Reutilizar y Reciclar (Nir y cols., 1993).

- Reducir

Reducir la cantidad de plásticos a utilizar para un determinado fin. Así, existe una tendencia generalizada a disminuir el volumen del plástico utilizado en especial en usos con una corta vida útil. Por ejemplo, se ha reducido el plástico utilizado en los envases de yogur y en las botellas de detergente en un 40 y un 45% en peso, respectivamente, desde los primeros envases. También se propone el uso de envases de gran tamaño, consiguiendo un ahorro del 30% de plástico en un envase de 2 L frente a cuatro envases de 0.5 L.

- Reutilizar

El ejemplo más común es el uso de bolsas reutilizables en los supermercados. Para ello, se comercializan bolsas de plástico muy resistentes en vez de otras de menor calidad enfocadas a un único uso. Otra manera, es utilizar algunos

artículos de plástico como recipientes para otros usos después de su primera utilización, gracias a su durabilidad, diseño, facilidad de limpieza, etc. Por otro lado, determinados artículos se expendían a granel, con lo que un mismo envase es reutilizado repetidas veces. Este hábito, que era el usual al comienzo de la "era de los plásticos", fue sustituido por el de "usar y tirar".

- Reciclar

Los plásticos se pueden reciclar por las siguientes vías:

- Reciclado mecánico: reciclado directo.
- Degradación.
- Valorización energética: recuperación de la energía asociada al plástico.
- Reciclado químico: recuperación de monómeros o de productos petroquímicos.

Para ello, se han desarrollado métodos de reciclaje primario, secundario, terciario y cuaternario, como se muestra en la Figura 1.5.

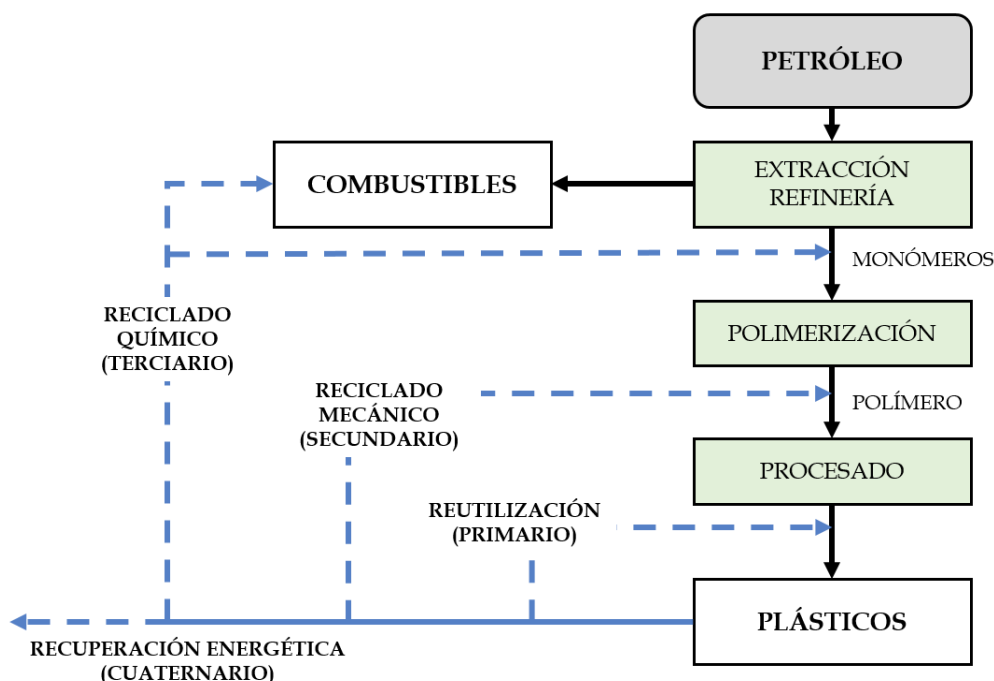


Figura 1.5. Visión general del reciclado de plásticos.

La elección de una de estas opciones de reciclado viene determinada por un estudio comparativo con consideraciones medioambientales. La metodología de estudio se denomina "*análisis del ciclo de vida*" (ACV) del material, que tiene en consideración el balance de materia-energía, los impactos medioambientales ocasionados desde la extracción de los recursos naturales hasta la gestión de los residuos (Kirkby y cols., 2004). Gracias a este estudio, se establece la solución más favorable desde el punto de vista medioambiental.

1.2.3. Reciclado secundario (mecánico)

El reciclado mecánico, o secundario, ya que el reciclado primario se refiere al reciclado de los productos fallidos de la industria transformadora, se aplica exclusivamente para productos procedentes del consumo, los cuales ya han tenido una primera utilización.

El procedimiento que se sigue para el reciclaje mecánico de plásticos consiste en trocear el material, introducirlo en una extrusora, fabricar la granza reciclada y transformarla (Figura 1.6) (Aznar y cols., 2006).

El inconveniente de esta técnica de reciclado reside en que la mezcla de diferentes plásticos produce una masa heterogénea que, por lo general, no posee buenas propiedades mecánicas (Brachet y cols., 2008). Asimismo, hay que estudiar si los componentes de la mezcla son compatibles. Por ello, los plásticos que vayan a reciclarse mecánicamente deben estar separados completamente.

Debido a las razones expuestas, a nivel mundial este tipo de reciclado sólo se aplica al 8.3% de los plásticos de postconsumo (Plastic – The facts 2022), a diferencia de otros materiales como el aluminio (36%) o el papel (78%). Esto se debe a:

- Sólo los plásticos termoplásticos pueden reciclarse mecánicamente, mientras que los termoestables y los elastómeros no son adecuados.
- Los plásticos utilizados pierden propiedades debido a la posible degradación en su uso o por la presencia de sustancias ajenas.
- Costes elevados en la clasificación.
- Gran cantidad de energía necesaria para llevar a cabo el reciclado.
- Alto coste del transporte del residuo desde el origen hasta la planta transformadora.

- Falta de uniformidad de criterios legislativos entre países y autonomías.

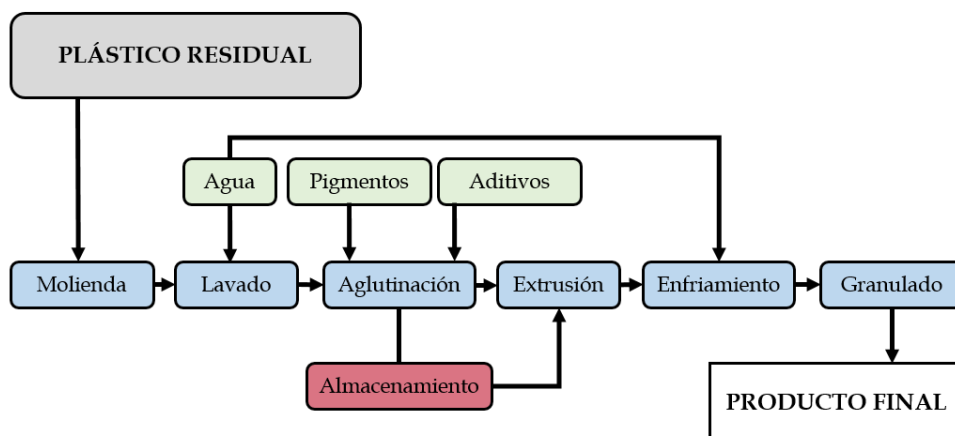


Figura 1.6. Etapas del reciclado mecánico (Aznar y cols., 2006).

Entre las aplicaciones con mayor interés, destaca la utilización de los plásticos en la preparación de materiales de construcción, ya que las fibras de PET mejoran la ductilidad del cemento y aumentan la resistencia a la fractura (Siddique y cols., 2008; Foti, 2011).

1.2.4. Degradación

Este proceso está dirigido a modificar la estructura del polímero, con el fin de hacerlo vulnerable y perecedero y que desaparezca como residuo. Por consiguiente, la degradación como proceso no es de las mejores vías para gestionar los residuos plásticos, ya que conlleva la destrucción de los mismos, sin que se recupere su valor energético ni económico.

Los procedimientos se engloban en dos tipos generales; fotodegradación y biodegradación (Luo y cols., 2023).

- Fotodegradación

El envejecimiento del plástico se atribuye a una reacción de fotooxidación térmica en cadena, que se produce por la radiación luminosa de mayor energía correspondiente a una longitud de onda en el intervalo de 290-350 nm, en la que se generan grupos carbonilo, los cuales desencadenan las reacciones degradativas del plástico.

Esta degradación es la que generalmente se produce en la naturaleza. Sin embargo, la mayoría de plásticos contienen sustancias que retardan su destrucción por esta vía.

Dado que el proceso fotodegradativo transcurre a partir de grupos carbonilo, el proceso fotoquímico se ve favorecido por la incorporación de grupos carbonilo a la cadena macromolecular. Esto se puede llevar a cabo mediante las siguientes opciones: i) modificar químicamente el polímero ya formado; ii) copolimerizar el monómero principal con otro que posea grupos carbonilo en la estructura; iii) polimerizar el monómero en presencia de anhídrido carbónico a presión, logrando que se incorporen grupos CO en la cadena polimérica; iv) aditivar el polímero con sustancias fotosensibles que promuevan el fenómeno.

La acción degradativa se reduce al disminuir el peso molecular de las cadenas y, posteriormente, son los agentes ambientales, fundamentalmente hongos y bacterias, los encargados de hacer desaparecer los fragmentos formados.

- Biodegradación

La condición estructural que favorece la biodegradación es que en la molécula exista un grupo carbonilo vecino a un átomo de carbono secundario o terciario para que pueda ser transformado por el microorganismo en grupo carbonilo, siendo en ese punto donde tiene lugar la fragmentación. Una vez formado el grupo carbonilo, el ataque continúa por acción de las enzimas mediante un proceso hidrolítico que reduce las cadenas macromoleculares a fragmentos de un peso molecular del orden de 500 que ya pueden ser digeridos por los microorganismos (Liu y cols., 2023).

Los plásticos no son muy susceptibles de ser asimilados por microorganismos, ya que, al estar constituidos por hidrocarburos de cadena muy larga, son insolubles en agua. Para facilitar la biodegradación suelen incorporarse al material polímeros naturales, como el almidón o la celulosa, ya que al degradarse primariamente dejan huecos y porosidades en el plástico que favorecen la degradación. Estos polímeros naturales se degradan por reacciones de hidrólisis seguidas de oxidación. También se sintetizan polímeros en los que existen en las cadenas grupos fácilmente hidrolizables como amidas, ésteres, uretanos, etc.

Para que tenga lugar el proceso biodegradativo han de darse ciertas condiciones en el medio: i) concentraciones de oxígeno y humedad adecuadas; ii) temperatura en el intervalo de 20-60 °C; iii) pH comprendido entre 5 y 8.

1.2.5. Reciclado terciario (químico)

El reciclado químico se considera como la reacción reversible de la polimerización, cuyo objetivo es la recuperación de materias primas. También se define como el proceso por el cual, a partir de materiales de postconsumo, se obtienen combustibles, monómeros de partida u otros productos que posteriormente se pueden transformar en plásticos o en otros derivados (Al-Salem y cols., 2017; Čabalová y cols., 2021).

La ventaja de este reciclado, frente al reciclado secundario, reside en que no es imprescindible realizar una separación de los plásticos según su naturaleza, ya que los productos obtenidos (compuestos aromáticos y alifáticos) pueden tratarse conjuntamente.

Algunos procesos para llevar a cabo el reciclado químico son:

- Metanólisis
- Glicólisis
- Hidrólisis
- Utilización de fluidos sub- y supercríticos
- Gasificación con aire o vapor
- Incorporación de plásticos en la refinería
- Pirólisis térmica y catalítica
- Pirólisis con reformado en línea

1.2.6. Reciclado cuaternario (valorización energética)

En general los plásticos arden muy bien (a excepción de los que contienen átomos de halógenos en sus composiciones) ya que poseen capacidades caloríficas similares a las del gas natural, como se puede observar en la Tabla 1.2. Así, la energía recuperada en su incineración es ligeramente superior a la consumida en su fabricación y poseen la ventaja, frente a la combustión de residuos fósiles, de que no generan algunos gases como los SO_x .

Tabla 1.2. Capacidad calorífica de diferentes combustibles y residuos.

Material	Potencia Calorífica (MJ kg ⁻¹)
Poliestireno	37
Polietileno	43
Polipropileno	44
Poliamida	37
PVC	20
PET	33
PMMA	25
Gas Natural	48
Gasolina	46
Fuel-Oil	43
Hulla	29
Lignito	20
Cuero	19
Papel	17
Madera	16
Residuos Sólidos Urbanos	10

Sin embargo, la combustión de plásticos debe estar controlada ya que estos suelen tener en su composición aditivos como Pb, Cs, Cu, etc., los cuales son tóxicos. Además, la combustión de PVC produce ácido clorhídrico que, en presencia de materia orgánica, puede originar productos tóxicos derivados de

las dioxinas y de los dibenzofuranos. Para evitar que esto ocurra hay que controlar la temperatura durante el proceso, porque alrededor de 300 °C la velocidad de formación de estos compuestos es máxima (Zhang y cols., 2021). Este es el motivo por el que la incineración suele llevarse a cabo a 1000 °C.

1.3. PROCESOS TERMOQUÍMICOS DE VALORIZACIÓN DE PLÁSTICOS

En las últimas décadas, se han desarrollado diversas vías para la valorización de plásticos con el objetivo de producir combustibles, productos químicos de alto valor (arómatics, olefinas ligeras o hidrógeno) o bien recuperar los monómeros de partida, los cuales pueden ser destinados nuevamente a la obtención de polímeros. En la Figura 1.7 se esquematizan los principales tratamientos químicos y termoquímicos que pueden aplicarse en la valorización de residuos plásticos.

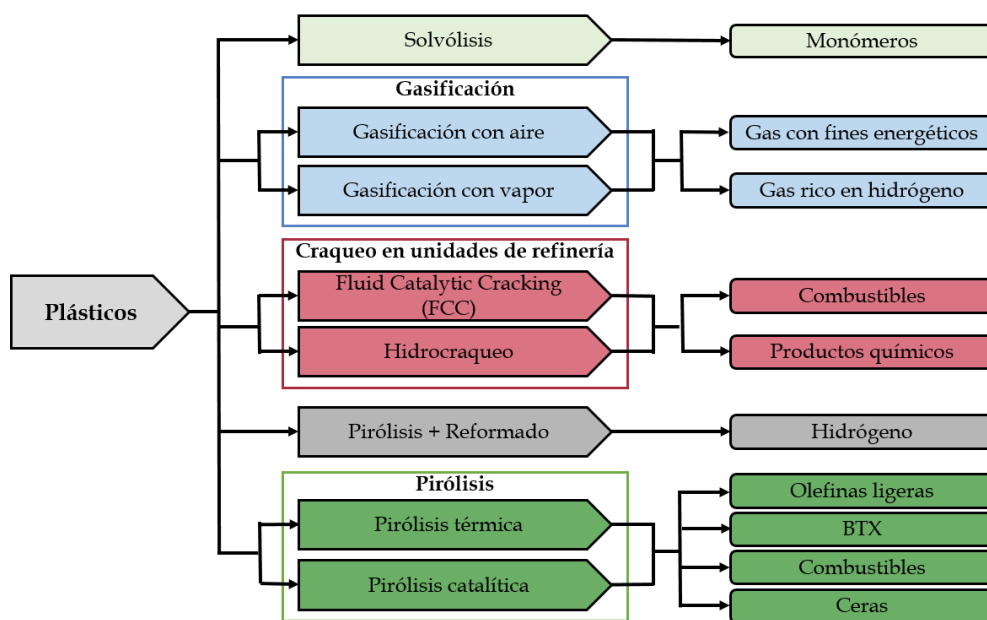


Figura 1.7. Principales rutas de valorización de plásticos para la producción de productos químicos, combustibles y gas de síntesis.

1.3.1. Solvólisis

La sólvolisis del plástico es un proceso mediante el cual los plásticos pueden tratarse químicamente o despolimerizarse en monómero, mediante moléculas de disolvente a temperaturas entre 80 y 280 °C.

Entre estos procesos se encuentran:

- Metanólisis

Es un proceso de trans-esterificación por el cual el polietileno tereftalato (PET) se degrada por la acción del metanol, obteniéndose dimetil tereftalato y etilenglicol. Estos productos, una vez purificados, se polimerizan nuevamente.

- Glicólisis

En este proceso el PET se despolimeriza parcialmente por la acción del etilenglicol, produciendo éster hidroxietílico y una mezcla de oligómeros. Esta mezcla se purifica y se polimeriza con resina virgen.

- Hidrólisis

En este proceso el PET se despolimeriza totalmente por la acción del agua en presencia de ácidos, álcalis o en medio neutro, generando ácido tereftálico y etilenglicol. Su mayor inconveniente es la dificultad de purificar el ácido tereftálico.

- Utilización de fluidos sub- y supercríticos

La utilización de agua y alcohol en condiciones sub- y supercríticas, permite realizar la hidrólisis y la alcoholisis sin necesidad de catalizador, porque el agua y los alcoholes actúan como disolventes y como reactantes (Goto, 2009).

En la despolimerización de polímeros de condensación se obtienen los monómeros prácticamente puros. Así, para el PET se obtiene ácido tereftálico y etilenglicol. Con el Nylon 6, que es sintetizado mediante polimerización con apertura de anillo de la ϵ -caprolactama, se obtiene nuevamente ϵ -caprolactama y el ácido ϵ -aminocaproico. Igualmente, los policarbonatos, sintetizados desde bisfenol y fosgeno, se despolimerizan para dar estos monómeros. Los poliuretanos se descomponen para dar polioles y aminas.

El proceso en condiciones sub- y supercrítica también es válido para polímeros de adición (como las polioefinas) y para los plásticos reforzados con fibras (resinas de poliéster y fibras de vidrio).

Los inconvenientes de estos procesos son que son discontinuos, tienen costes elevados y no están desarrollados para la valoración de plásticos a gran escala.

1.3.2. Gasificación

La gasificación de plásticos tiene como objetivo obtener un producto gaseoso o *syngas*, compuesto principalmente por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y N_2 ; siendo el *tar* (alquitrán) y el *char* (residuo carbonoso) los subproductos indeseables principales. La gasificación implica varios pasos y reacciones complejas, las cuales se pueden resumir en: i) secado; ii) pirólisis; iii) reacciones de craqueo y reformado de los volátiles en fase gas; iv) gasificación heterogénea del char. En la Figura 1.8 se esquematizan estos pasos (Lopez y cols., 2018).

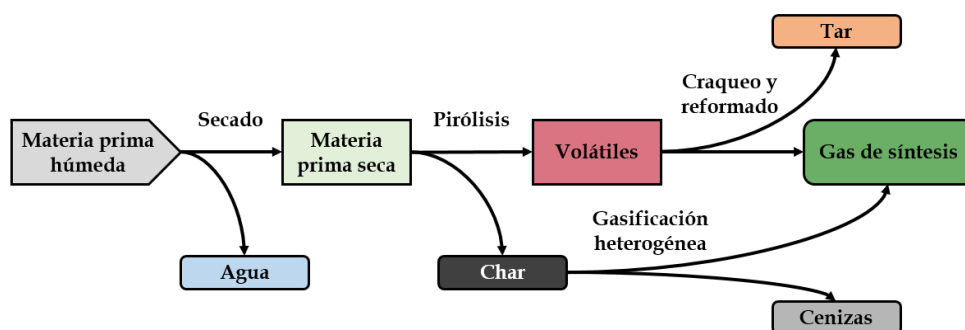


Figura 1.8. Esquema de los principales pasos que ocurren en la gasificación de plásticos.

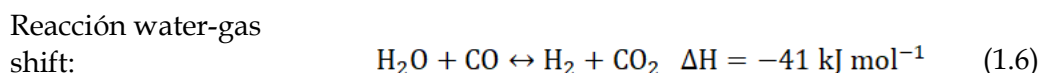
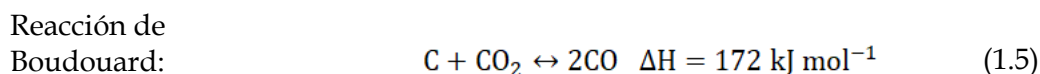
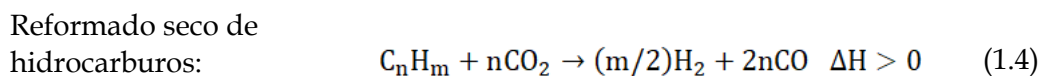
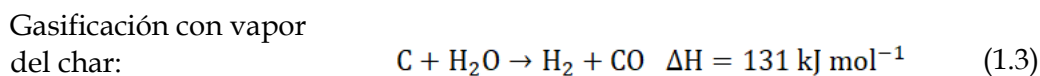
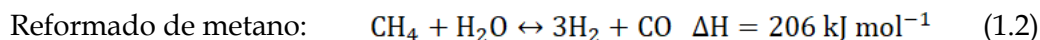
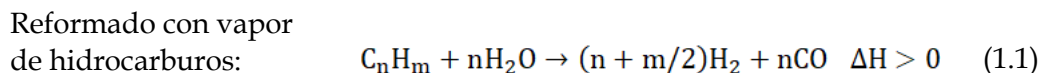
La importancia de estas etapas en el rendimiento del proceso y en su cinética depende de las características de la materia prima y las condiciones de gasificación. De hecho, el contenido de humedad de los residuos plásticos suele ser muy inferior al de otras materias primas comúnmente gasificadas, como la biomasa y el carbón y, además, esta humedad es externa y su secado es rápido, al no estar sometido a restricciones difusionales. En consecuencia, el proceso de secado por lo general juega un papel insignificante en la conversión del residuo plástico.

El paso de pirólisis involucra una serie de reacciones químicas complejas de naturaleza endotérmica y conduce a la formación de volátiles (gases y alquitranes) y un residuo sólido o char. Las características físicas y químicas de los residuos plásticos hacen de la pirólisis un paso clave en su gasificación. Así, la mala conductividad térmica y la naturaleza pegajosa de los plásticos fundidos reducen su cinética de degradación térmica, especialmente cuando el gasificador no puede proporcionar una elevada transferencia de calor y evitar de este modo la formación de aglomerados de plástico fundido.

Otra característica de los residuos plásticos es su alto contenido de volátiles y, de hecho, los polímeros más comunes, como las poliolefinas o el poliestireno, pueden convertirse prácticamente por completo en volátiles cuando la pirólisis se lleva a cabo en condiciones de calentamiento rápido (Predel y Kaminsky, 2000; Elordi y cols., 2011a; Artetxe y cols., 2015; Lopez y cols., 2017a), como es el caso en la mayoría de las tecnologías de gasificación comunes.

De manera similar, otros polímeros, como el PET o el PVC, conducen a un bajo rendimiento de char en su degradación (Artetxe y cols., 2010; Yu y cols., 2016). De hecho, solo se produce una formación significativa de char cuando los residuos plásticos contienen otros materiales, como biomasa, fibras o cartón. En consecuencia, el bajo rendimiento de char obtenido en la pirólisis de plásticos reduce la importancia de su etapa de conversión heterogénea en la cinética general del proceso de gasificación. Este hecho implica una diferencia notable en comparación con la gasificación de carbón y biomasa, en la que la gasificación del char es la etapa controlante y condiciona fuertemente el diseño del gasificador (Irfan y cols., 2011; Lopez y cols., 2016; Fatehi y Bai, 2017).

Las reacciones de gasificación homogénea incluyen una amplia variedad de reacciones, cuya relevancia y extensión depende principalmente del gasificante utilizado, su relación en la alimentación (ER en el caso de aire/O₂ o S/P en el caso del vapor) y la temperatura. Estas reacciones son las siguientes:



Cabe señalar que las reacciones de gasificación son solo aquellas en las que intervienen H_2O y CO_2 , debido a que el O_2 solo promueve reacciones de combustión y oxidación parcial que producen CO , CO_2 y H_2O . Además, la naturaleza exotérmica de las reacciones de oxidación proporciona la energía requerida para las reacciones de reformado de CO_2 y vapor altamente endotérmicas, ecs. (1.1-1.4), y Boudouard, ec. (1.5). El vapor mejora la producción de H_2 por medio de reacciones de reformado, ecs. (1.1) y (1.2), y el equilibrio de la reacción water-gas shift, ec. (1.6). Hay que destacar que se requieren altas temperaturas para mejorar la eficiencia del proceso y promover tanto la gasificación del char como el craqueo del tar. De hecho, para promover esta última se necesita operar por encima de los $800\text{ }^\circ\text{C}$. El principal inconveniente de las altas temperaturas en los procesos de gasificación es la restricción termodinámica en la reacción water-gas shift. Para mejorar la eficiencia de conversión, se utilizan catalizadores de reformado en los procesos de gasificación, siendo los más comunes los basados en Ni (He y cols., 2009; Lopez y cols., 2015; Tsuji y Hatayama, 2009). Estos catalizadores son muy activos para reformar tar y otros hidrocarburos (ecs. (1.1) y (1.2)) y, además, también mejoran la producción de H_2 al promover la reacción water-gas shift (ec. (1.6)).

La valorización de residuos plásticos mediante procesos de gasificación se ha abordado siguiendo un amplio abanico de estrategias y persiguiendo la producción de gas de síntesis, o *syngas*, de diferente composición y potenciales aplicaciones.

Entre las diferentes estrategias, la gasificación directa con aire es la más estudiada, dando esta alternativa un producto gaseoso de poder calorífico relativamente bajo debido al efecto diluyente del N_2 . La principal ventaja de la gasificación con aire es la simplicidad del proceso, ya que no hay requerimientos de energía externa. Además, el contenido de tar en el producto gaseoso suele ser menor que en la gasificación con vapor (Lopez, y cols., 2018). En consecuencia, el gas obtenido se utiliza principalmente para la producción de energía (Arena y cols., 2010; Arena, 2012).

La gasificación con vapor permite producir un gas de síntesis rico en H_2 con relaciones altas de H_2/CO , el cual, es más apropiado que el gas producido mediante gasificación directa con aire para aplicaciones de síntesis química (Erkiaga, Aitziber et al., 2013). El principal reto de esta alternativa radica en el aporte de calor al reactor para llevar a cabo las reacciones de reformado endotérmico con vapor.

Una alternativa a las gasificaciones con aire y vapor es la gasificación con O_2 puro, que combina las ventajas de ambos gasificantes. Sin embargo, los

elevados costes operacionales de la separación de O₂ del aire, hacen que esta opción sea más compleja y costosa (Lopez, y cols., 2018), especialmente para aplicaciones de mediana escala.

Choi y cols. (2021) realizaron la gasificación con aire de PET en un sistema de dos etapas, que consiste en un reactor de lecho fluidizado burbujeante, seguido de un reactor de lecho fijo para el craqueo del *tar*, los cuales operan a 800 °C y 700 °C, respectivamente. Utilizando carbón activo como catalizador, obtuvieron un rendimiento de gas del 91%, de char del 5.9%, de líquido del 3.0% y de *tar* del 0.1% en peso.

Li y cols. (2021) estudiaron la gasificación con vapor de PET en un reactor de lecho fluidizado, donde obtenían un rendimiento de líquido de pirólisis superior al 40% en peso y alrededor del 5% de *syngas*.

Han y cols. (2022a,b) estudiaron la gasificación de residuos plásticos en un reactor de lecho fluidizante burbujeante, analizando el efecto de la temperatura, del ER, de la relación vapor/carbono (S/C) y del catalizador de carbón activo y olivina. Estos autores, reportaron porcentajes de conversión de carbono superiores al 55%.

Zaccariello y cols. (2023) llevaron a cabo la gasificación de residuos plásticos utilizando un gasificador de lecho fluidizado burbujeante y aire como agente fluidizante. Estos autores obtuvieron concentraciones de hidrógeno del 13% operando a 885 °C y ER de 0.25, del 8.2% a 892 °C y ER de 0.30, y del 17% a 927 °C y ER de 0.3, utilizando aire enriquecido con oxígeno.

La gasificación de plásticos mediante vapor, aire o condiciones hidrotérmicas es otra tecnología prometedora para la valorización de desechos plásticos para producir gas de síntesis rico en H₂. Sin embargo, la diversidad, composición y concentración de estos productos dependen de las características físico-químicas de los plásticos y de las condiciones de gasificación, como la temperatura, el tipo de alimentación, el tiempo de residencia y la carga del catalizador. Algunos catalizadores desempeñan distintas funciones en el proceso de gasificación de plásticos mediante reformado con vapor, WGS, metanación y reacción de Boudouard, influyendo así en los rendimientos del gas producido (Nanda y Berruti, 2021).

1.3.3. Incorporación de plásticos en la refinería

La viabilidad del proceso de valorización de residuos plásticos puede mejorarse si estos plásticos, o sus productos derivados, se disuelven en

corrientes de refinería y se convierten en materias primas adecuadas para las unidades y procesos de refinería. La principal ventaja de esto es el uso de unidades ya amortizadas y que los productos se pueden tratar conjuntamente con los productos ordinarios de la refinería. Se han considerado dos alternativas principales para la valorización de residuos plásticos en procesos de refinería: i) craqueo de plásticos disueltos en unidades de FCC (Fluid Catalytic Cracking) o unidades de hidro craqueo; ii) craqueo de ceras derivadas de la pirólisis térmica de plásticos en unidades FCC. Estas rutas de valorización se resumen en la Figura 1.9.

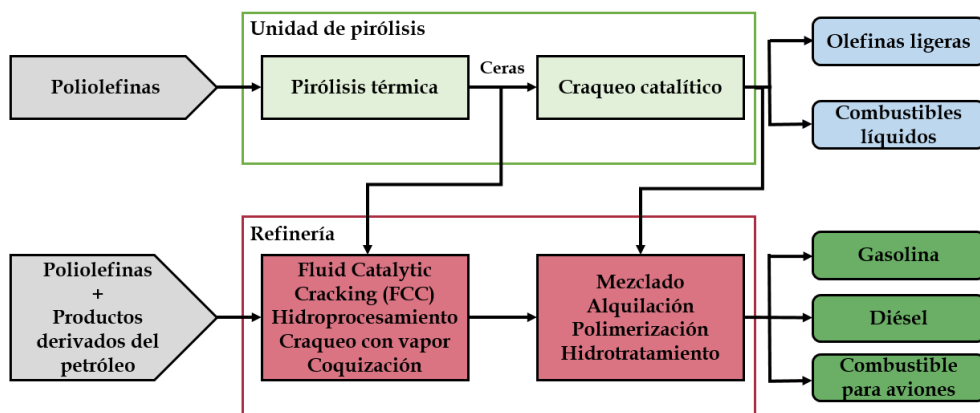


Figura 1.9. Esquema de rutas de integración de residuos de poliolefinas en unidades de refinería.

En la primera alternativa, los plásticos se disuelven en la alimentación habitual de las unidades de hidro craqueo y FCC, tales como el gasóleo de vacío (VGO), el aceite de ciclo ligero (LCO) u otras corrientes de refinería. La solubilidad de los plásticos depende en gran medida de la temperatura y la similitud entre la naturaleza química de la corriente y el polímero (Passamonti y Sedran, 2012). La principal ventaja de esta alternativa radica en su baja necesidad de inversión para la implantación del proceso ya que no se requiere el paso previo de pirólisis de los residuos plásticos (Ng, 1995). La alimentación conjunta de plásticos en las unidades de FCC debe abordarse cuidadosamente, porque el proceso de FCC se basa en un equilibrio en el balance energético entre el calor recuperado de la combustión del coque depositado en el catalizador y el calor requerido para las reacciones endotérmicas de craqueo dentro del riser. En consecuencia, la aplicabilidad de la alimentación conjunta de plástico depende en gran medida de la formación de coque (Arandes y cols., 1997; Passamonti y Sedran, 2012). Otro punto a tener en cuenta es el posible envenenamiento de

los catalizadores de FCC e hidro craqueo debido a la presencia de aditivos e impurezas en los residuos plásticos (Arandes y cols., 1997). Finalmente, Marcilla y cols. (2008a) remarcaron la alta viscosidad y poca fluidez de la mezcla plástico/VGO, cuando el contenido plástico estaba por encima del 5-10%, pero este hecho no es un problema serio debido a la gran capacidad de las unidades FCC y al bajo contenido potencial de plástico en la alimentación.

Los estudios pioneros sobre el craqueo de plásticos disueltos en VGO fueron realizados por (Ng, 1995). Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo usando dos proporciones de mezcla de 5% y 10% de HDPE en VGO. La coalimentación del plástico mejoró la conversión y el rendimiento de la fracción gaseosa, redujo el rendimiento de productos secundarios (LCO y HCO) y aumentó la formación de coque.

Arandes y cols. (1997, 2003a,b) estudiaron el efecto de co-alimentar diferentes plásticos con LCO en un simulador de riser CREC (Chemical Reactor Engineering Centre) de una unidad FCC. En la Figura 1.10 se muestra un esquema de este reactor. Los experimentos se realizaron con el catalizador comercial equilibrado de FCC en condiciones similares a las de los reactores FCC industriales, es decir, temperaturas entre 500 y 550 °C, tiempos de contacto entre 1 y 8 s y relaciones C/O (catalizador/aceite) de 4 a 8. Por lo tanto, la alimentación conjunta de PE mejoró el rendimiento de la fracción gasolina, redujo la formación de coque y, además, la mayor reactividad y la menor desactivación del catalizador por parte del PE, en comparación con LCO, dieron lugar a conversiones más altas (Arandes y cols., 1997, 2003a).

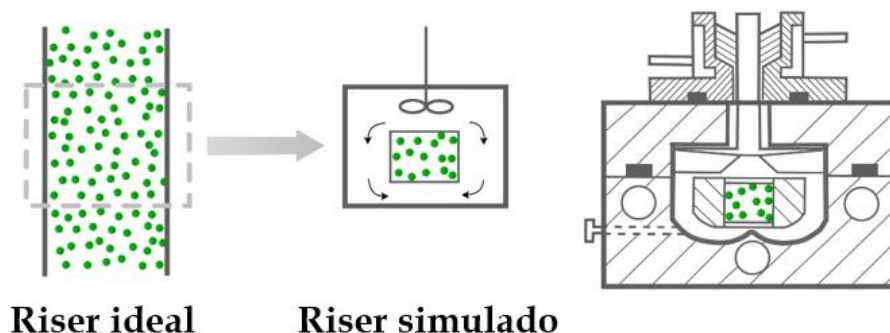


Figura 1.10. Representación del simulador riser CREC, utilizado por De la Puente y cols. (2002) y Arandes y cols. (2003), para el craqueo de plásticos disueltos.

El efecto de la coalimentación de PP es similar al observado con PE, con la diferencia de que en este caso la formación de coque aumentó, lo que se atribuye a la presencia de propileno, el cual promueve la formación de precursores de coque aromático (Arandes y cols., 2003a).

De la Puente y cols. (2002) estudiaron el craqueo de LDPE al 2% disuelto en tolueno en un simulador CREC riser con un catalizador equilibrado de FCC a 500 °C. Curiosamente, la degradación del plástico condujo principalmente a hidrocarburos en el rango de la gasolina, pero también se observó una formación significativa de gas con un alto contenido de olefinas ligeras. En un estudio posterior, Passamonti y Sedran (2012) coprocesaron LDPE al 2% y al 6% disueltos en VGO en la misma unidad experimental, con un catalizador equilibrado de FCC y a temperaturas de entre 500 y 550 °C. Estos autores concluyeron que la coalimentación de plásticos no interfiere en el funcionamiento de la unidad FCC. Además, se observaron algunos efectos positivos, como el aumento del rendimiento de propileno y de la fracción gasolina, así como una mejora de la conversión del proceso a altas temperaturas.

Marcilla y cols. (2007, 2008a) desarrollaron un reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio destinado a simular las condiciones del reactor industrial FCC. En primer lugar, estos autores estudiaron el comportamiento de las mezclas LDPE-VGO durante su craqueo térmico y concluyeron que la adición de LDPE aumentaba la producción de gases y reducía la de productos líquidos y residuo sólido (Marcilla y cols., 2007). Además, estos autores estudiaron el craqueo catalítico de estas mezclas con un catalizador equilibrado de FCC a 500 °C con una relación C/O de 7 (Marcilla y cols., 2008a). De forma similar a los resultados observados en el craqueo térmico, el aumento del contenido plástico en la alimentación potencia la producción de gas (especialmente compuestos C₃-C₄) y se observó un efecto positivo en la fracción gasolina. Estos autores también desarrollaron una unidad de reacción compuesta por un reactor riser para simular adecuadamente las condiciones de reacción de las unidades FCC industriales (Odjo y cols., 2013, 2014). Para ello, realizaron un amplio estudio experimental con objeto de analizar el efecto de la temperatura y la relación C/O en el craqueo de una mezcla de VGO/LDPE (10%) sobre un catalizador de FCC equilibrado. Obtuvieron una distribución y composición de los productos similar a los obtenidos alimentando VGO puro y mezclas de VGO/plástico, lo que evidencia el interés y la viabilidad de esta alternativa para su implementación.

Del mismo modo, Pakhmanova y cols. (2012) estudiaron el craqueo de diferentes plásticos disueltos en VGO en un reactor de lecho fijo entre 475 y 525 °C. Probaron diferentes contenidos de LDPE en la alimentación, entre 0% y

7%, y estudiaron el efecto de la alimentación conjunta con plástico en la distribución de productos, observando que la variación en la distribución apenas era significativa.

La coalimentación de residuos plásticos en procesos de hidrocrqueo puede ser una alternativa interesante y factible para su valorización en unidades de refinería. De hecho, el grupo de investigación de la Universidad de Izmir estudió el coprocesamiento de diferentes plásticos disueltos en VGO y HVGO en diferentes condiciones experimentales (Uçar y cols., 2002; Karayildirim y cols., 2001; Karagöz y cols., 2002, 2003). Karayildirim y cols. (2001) estudiaron el hidrocrqueo de una mezcla compuesta por un 20% de LDPE y un 5% de PVC en HVGO sobre un catalizador comercial en un reactor de autoclave, con una presión de hidrógeno de 6.5 MPa. Previo al proceso de hidrocrqueo, la muestra fue sometida a un precalentamiento a 350 °C para su deoloración. Después de 1 h de hidrocrqueo a 450 °C, el rendimiento del líquido fue del 64%, estando el 55% de este líquido en el rango de ebullición de la gasolina. En un estudio posterior de estos mismos autores, se abordó el hidrocrqueo de diferentes plásticos disueltos en VGO sobre diferentes catalizadores (Uçar y cols., 2002). Curiosamente, la adición de plástico al VGO aumentó el rendimiento del líquido y redujo el de los productos gaseosos. Entre los catalizadores utilizados, el HZSM-5 produjo un mayor rendimiento de gas, mientras que un catalizador comercial y otro de cobalto soportado sobre carbón activo (Co-Ac) resultaron adecuados para la producción de hidrocarburos líquidos. Además, el catalizador Co-Ac mostró ventajas notables gracias a su capacidad de hidrosulfuración y a su baja producción de aromáticos, debido a su bajo número de centros ácidos (Karagöz y cols., 2002).

Ali y cols. (2011) estudiaron el hidrocrqueo de PP disuelto en VGO en un microrreactor a 430 °C bajo una presión de H₂ de 8.3 MPa, y también mezclas ternarias incluyendo carbón. Evaluaron el rendimiento de varios catalizadores, incluidos distintos soportes y fases metálicas, y obtuvieron resultados alentadores, ya que consiguieron rendimientos altos de líquido y bajos de productos de menor interés, como hidrocarburos pesados y coque.

Otra alternativa para la valorización de residuos plásticos en unidades de refinería es la alimentación de productos derivados del plástico en lugar de su alimentación directa. Arandes y cols. (2007a,b, 2008) propusieron una ruta indirecta basada en la producción deslocalizada de ceras, mediante pirólisis térmica de poliolefinas, y la alimentación conjunta de estas ceras en una unidad de FCC. El craqueo de mezclas VGO/cera se estudió en un simulador CREC riser a temperaturas entre 500 y 550 °C sobre un catalizador FCC equilibrado con una relación C/O de 5.5. La coalimentación de ceras de pirólisis (20%) mejoró significativamente la conversión, en comparación con

los resultados obtenidos con VGO puro en la alimentación. La mayor reactividad de las ceras está relacionada con su naturaleza olefínica y parafínica, más adecuada para reacciones de craqueo que el VGO (caracterizado por su alto contenido aromático). Además, bajo condiciones apropiadas, la presencia de ceras promovió un efecto sinérgico en la conversión del VGO. Del mismo modo, Rodríguez y cols. (2019, 2020) estudiaron el efecto del catalizador de FCC equilibrado sobre el craqueo catalítico de VGO/cera procedente de HDPE, alcanzando conversiones en el rango de 40.6 a 66.3% en peso, operando a temperaturas de 500 a 560 °C.

Más recientemente, Vela y cols. (2020, 2023), estudiaron el efecto de un catalizador bimetálico soportado sobre zeolita HY (PtPd/HY) en el craqueo de VGO/HDPE, a temperaturas entre 400 y 450 °C, obteniendo rendimientos de nafta superiores al 30% en peso. Utilizando el mismo catalizador, Trueba y cols. (2021, 2023) analizaron el efecto de alimentar mezclas de PS, PMMA y PET con VGO. En la mezcla PS/VGO la fracción mayoritaria era la nafta con un rendimiento de alrededor del 40% en peso, mientras que en el caso de las mezclas PMMA/VGO y PET/VGO el producto mayoritario era el gas, obteniendo rendimientos del 44.7% y del 30.3% en peso, respectivamente.

Las diferentes alternativas propuestas para la valorización de poliolefinas residuales o sus productos derivados en unidades de refinería existentes representan sin duda una vía de valorización prometedora, ya que en general han mostrado efectos positivos en el rendimiento de FCC o proceso de hidrocrqueo (Rodríguez y cols., 2019, 2020; Palos y cols., 2021; Trueba y cols., 2021, 2023; Vela y cols., 2020, 2023), o al menos la distribución del producto es similar a la obtenida con las alimentaciones ordinarias (Odjo y cols., 2013, 2014). Ahora bien, se deben superar algunos desafíos antes de la implementación de este proceso. Uno de esos desafíos es que la calidad (en términos de composición y presencia de impurezas) de los residuos plásticos debe ser lo más alta posible, para evitar cualquier efecto adverso sobre los catalizadores de craqueo e hidrocrqueo, así como la oposición del personal de las refinerías a aceptar nuevas materias primas, especialmente de naturaleza residual. Por lo tanto, las referencias actuales se limitan a unidades de laboratorio.

1.3.4. Pirólisis y reformado en línea

En los últimos años, el proceso de reformado en línea de los volátiles producidos en pirólisis de plásticos se ha propuesto como una ruta de valorización prometedora para la producción de H₂ (Barbarias y cols., 2016a,b,c; Kumagai y cols., 2017; Al-asadi y cols., 2020; Arregi y cols., 2020;

Chai y cols., 2020; Farooq y cols., 2021; Williams, 2021). Además, las impurezas contenidas en los residuos plásticos se quedan en el reactor de pirólisis, lo que evita su contacto con el catalizador de reformado y, por tanto, su desactivación (Wu y Williams, 2010a; Santamaria y cols., 2021).

Una ventaja de este proceso, es que se puede llevar a cabo la optimización de la temperatura en la etapa de degradación térmica y en la de reformado, de manera independiente (Santamaria y cols., 2021). Además, la temperatura del proceso se reduce significativamente en comparación con la gasificación directa, lo que minimiza los costes de materiales y los problemas de sinterización del catalizador de reformado (Barbarias y cols., 2016c). Por lo tanto, este proceso emplea un catalizador de reformado, altamente activo, para eliminar por completo los alquitranes (*tars*) del producto gaseoso, lo que representa un serio inconveniente en el proceso convencional de gasificación (Cortazar y cols., 2023). La relevancia de esta estrategia también ha sido reportada en la producción de H₂ a partir de biomasa (Arregi y cols., 2016, 2017; Gao y cols., 2021a; Lopez y cols., 2022). Además, también se ha propuesto una alternativa novedosa para el proceso de pirólisis-reformado de plásticos, que consiste en la producción combinada de H₂ y nanotubos de carbono utilizando diferentes catalizadores basados en Ni y Fe (Yang y cols., 2015, 2016; Yao y cols., 2017; Liu y cols., 2017; Bajad y cols., 2017; Williams, 2021; Dai y cols., 2023).

Los estudios pioneros de pirólisis y reformado en línea de plásticos fueron llevados a cabo por Czernik y French (2006) en una unidad compuesta por dos reactores de lecho fluidizado tanto para la etapa de pirólisis como la de reformado, utilizando en esta última etapa un catalizador comercial a base de Ni. Alimentando PP de forma continua (1 g min⁻¹), a 650 y 800 °C en las etapas de pirólisis y reformado, respectivamente. Bajo estas condiciones, obtuvieron una producción de H₂ del 34% en peso (34 g 100 g_{PP}⁻¹), consiguiendo que los volátiles derivados del plástico se convirtieran completamente en una corriente gaseosa libre de tar. La producción de H₂ se redujo al 24% en peso cuando operaban en condiciones autotérmicas, mediante la alimentación conjunta de aire (ER=0.25) en la etapa de reformado. Además, el proceso pudo operar en condiciones continuas y de manera estable durante 10 horas, sin que se detectara una desactivación relevante del catalizador.

El grupo de investigación encabezado por el Prof. Williams ha estudiado en detalle la pirólisis y el reformado en línea de residuos plásticos empleando diferentes catalizadores (Acomb y cols., 2016; Saad y cols., 2015; Wu y Williams, 2010a,b; Wu y cols., 2016; Yao y cols., 2018; Williams, 2021). Los estudios se llevaron a cabo en un reactor a escala de laboratorio compuesto por dos reactores de lecho fijo operando en régimen discontinuo (Figura 1.11). Una

muestra de plástico de alrededor de 1 g se calentó en el reactor de pirólisis ($40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) y, a continuación, los volátiles formados se trataron en el reactor de reformado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Utilizando un catalizador de Ni-Mg-Al, obtuvieron producciones de H_2 del 26.6% en peso, cuando se alimentaba PP, y del 18.5% en peso, alimentando PS (Wu y Williams, 2010a). Estos valores son inferiores a los conseguidos por Czernik y French (2006). En otros estudios, estos autores reemplazaron el vapor por CO_2 para estudiar el reformado seco de volátiles procedentes de la pirólisis de plásticos (Saad y cols., 2015). Esta ruta es una interesante estrategia para la valorización del CO_2 , ya que se logra una conversión casi total, consiguiendo un gas de síntesis compuesto principalmente por H_2 y CO. Llevando a cabo reacciones a 500 y $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ en las etapas de pirólisis y reformado, respectivamente, y usando un catalizador de Ni-Mg-Al, los valores de producción de H_2 fueron de 15.0, 13.6, 7.6 y 2.5% en peso, al alimentar PE, PP, PS y PET, respectivamente (Wu y cols., 2016). Estos valores son significativamente inferiores a los que habitualmente se obtienen en el proceso de pirólisis y reformado con vapor.

En otro estudio, Yao y cols. (2018) analizaron el efecto del uso de catalizadores de zeolita impregnados con níquel para la producción de H_2 . Para lo cual, se llevaron a cabo experimentos alimentando una corriente de vapor de 6 g h^{-1} y operando a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la etapa de reformado, en los que se concluyó que la adición de Ni producían un ligero aumento en la producción de H_2 . Así, utilizando catalizadores de zeolita ZSM-5, β e Y, sin impregnar, se obtenían rendimientos de H_2 del 11.5, 10.8 y 11.0 % en peso, respectivamente, los cuales aumentaban al 13.2, 12.3 y 11.6 % en peso, respectivamente, cuando se impregnaban con Ni.

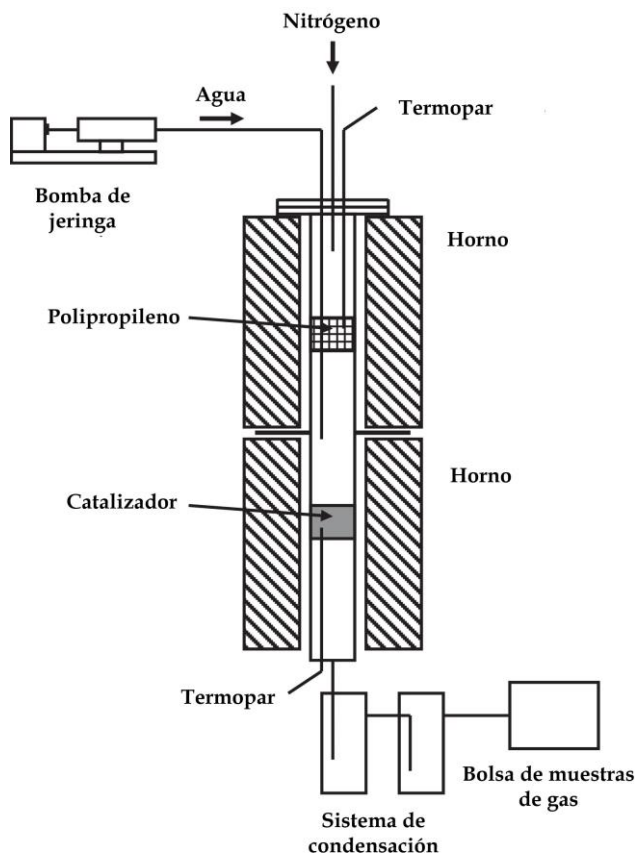


Figura 1.11. Esquema del sistema de reacción de dos etapas utilizado por el grupo del Prof. Williams.

Erkiaga y cols. (2015) desarrollaron una unidad experimental para trabajar de forma continua, la cual se basó en un reactor de spouted bed cónico, para el paso de pirólisis, y un reactor de lecho fijo, para el reformado catalítico. Para ello, realizaron la pirólisis de HDPE a 500 °C y el reformado a 700 °C, sobre un catalizador comercial de Ni. Así, la elevada actividad del catalizador de reformado promovió la conversión completa de los volátiles de pirólisis para producir gases, con un rendimiento de H₂ de 34.5% en peso. El principal desafío que se debe superar en este proceso es la formación de coque (4.4% en peso del plástico alimentado), que dificulta el flujo de gas a través del reactor de reformado. Estos problemas operacionales se evitaron en trabajos posteriores del grupo de investigación sustituyendo el reactor de lecho fijo por un reactor de lecho fluidizado para la etapa de reformado (Barbarias y cols., 2016a). Así, cuando se opera empleando un reactor de reformado de lecho

fluididizado bajo las mismas condiciones de temperaturas y tiempo espacial, el rendimiento de H₂ aumentó hasta 38.1% en peso. La alta eficiencia de esta combinación, reactor de spouted bed cónico y un lecho fluidizado, para el proceso de pirólisis y reformado, respectivamente, se confirmó en un estudio posterior en el que se alimentaba PS (Barbarias y cols., 2016c). Además, se analizó la estabilidad del catalizador realizando ensayos continuos de larga duración. Tanto en el caso de HDPE como de PS, se observó una disminución significativa en la actividad del catalizador debido a la formación de coque, observándose una mayor desactivación en el caso de PS. Así, tanto la naturaleza del coque como la cinética de desactivación dependen del tipo de hidrocarburos formados en la degradación del polímero (Barbarias y cols., 2016b,c, 2018).

Aunque el reformado del líquido de pirólisis de biomasa (bio-oil) para producir H₂ ha sido ampliamente estudiado en la bibliografía (Trane y cols., 2012; Nabgan y cols., 2017; Chen y cols., 2017), esta alternativa ha sido escasamente aplicada a la valorización de los residuos plásticos. Así, uno de los pocos estudios que proponen una ruta indirecta para la producción de H₂ a partir de residuos plásticos es el de Tsuji y Hatayama (2009). En este estudio, el aceite producido por pirólisis de LDPE se vaporizó y se sometió a reformado catalítico con vapor en un reactor de lecho fluidizado entre 600 y 800 °C sobre un catalizador de Ni-Al₂O₃. El gas producido tenía un contenido de hidrógeno alrededor del 70% en volumen (aproximadamente una producción de H₂ del 37.0% en peso). También estudiaron el reformado del aceite obtenido en la pirólisis de PS, siendo en este caso la producción de H₂ del 31.5% en peso. Además, como operaban con una relación S/C (vapor/carbono) superior a 3, evitaron parcialmente la formación de coque y el rendimiento se mantuvo estable después de varias horas de operación.

A pesar del interés potencial del proceso en dos etapas, su grado de desarrollo es limitado. De hecho, los estudios encontrados en la literatura se limitan a unidades a escala de laboratorio. En consecuencia, se deben enfrentar varios desafíos antes de la implementación industrial, como la operación en plantas piloto, estudios detallados relacionados con la desactivación/regeneración de los catalizadores o el modelado cinético de la etapa de reformado.

1.4. PIRÓLISIS DE RESIDUOS PLÁSTICOS

La pirólisis, o craqueo térmico, es un método de valorización de residuos plásticos eficaz en la recuperación de monómeros, obtención de combustibles de automoción e hidrógeno, con una reducción considerable de gases y volátiles, en comparación con la gasificación, y con baja emisión de contaminantes (Lopez y cols., 2017a; Dai y cols., 2022; Abbas-Abadi y cols., 2023) Este método posee un gran interés ya que es aplicable a los polímeros de adición, los cuales constituyen la mayor parte (72%) de los plásticos consumidos en Europa.

Los procesos de pirólisis que se han propuesto hasta la fecha son flexibles y pueden tratar mezclas de plásticos, como corresponde a la obtenida de los residuos sólidos municipales (Biakhmetov y cols., 2023). Además, la valorización conjunta de plásticos junto con otros residuos (como biomasa) mediante co-pirólisis está ganando una atención creciente (Liu y cols., 2010; Arregi y cols., 2017). También se presta atención a la pirólisis de materiales plásticos derivados del reciclaje de automóviles, de la industria electrónica y de ordenadores, de la construcción, como polimetil metacrilato, y de la industria sanitaria (Soni y cols., 2021).

El proceso de pirólisis también puede hacerse autotérmico, alimentando una corriente de aire con un contenido de oxígeno controlado y favoreciendo de esta forma la integración energética del proceso (Xie y cols., 2023).

Por otra parte, las estrategias de pirólisis se pueden diferenciar en primer lugar en el nivel de temperatura. La pirólisis a bajas temperaturas, o Back-To-Feedstock (BTF), conduce principalmente a ceras, y la pirólisis a altas temperaturas, o Back-To-Monomer (BTM), produce básicamente los monómeros que conformaban los polímeros en el caso de poliolefinas, o combustibles gaseosos y líquidos (Elordi, 2010).

Otra distinción hace referencia al tiempo de contacto de los productos en el reactor de pirólisis y la velocidad de calentamiento. Siendo en el caso de la pirólisis rápida la velocidad de calentamiento muy alta y corto el tiempo de residencia, en cambio, en el caso de la pirólisis lenta los tiempos de residencia son altos y la velocidad de calentamiento lenta (Garcia-Nunez y cols., 2017; Faisal y cols., 2023).

1.4.1. Tecnologías de pirólisis

El complejo comportamiento de los residuos plásticos en condiciones de pirólisis implica un gran desafío para el diseño de reactores adecuados para llevar a cabo el proceso, especialmente para aplicaciones a gran escala, en las que se requiere la operación en régimen continuo. Esto se debe a que los plásticos tienen una baja conductividad térmica, lo que dificulta el calentamiento rápido y uniforme del polímero en el entorno de reacción. Además, el plástico fundido tiene una naturaleza pegajosa, lo que provoca serios problemas operativos. Para superar estos inconvenientes, se han desarrollado varias tecnologías para el tratamiento de residuos plásticos en el reactor de pirólisis.

Por otro lado, las bajas temperaturas de reblandecimiento y fusión de los residuos plásticos provocan serios problemas en los sistemas de alimentación previos a los reactores de pirólisis. En consecuencia, se debe prestar una atención especial al diseño de estos sistemas, evitando así su obstrucción con plástico fundido.

Por consiguiente, un diseño óptimo debe garantizar una elevada transferencia de calor (para un calentamiento rápido del polímero) y un control de temperatura preciso. Estas características son esenciales para evitar los problemas operacionales relacionados con la naturaleza pegajosa del plástico fundido, ya que un diseño inadecuado conduce a condiciones de reacción no deseadas, reduciendo la calidad de los productos de pirólisis y promoviendo la formación de subproductos no deseados, como residuos sólidos y *tars* (Lopez y cols., 2017a).

Para minimizar las limitaciones de transferencia de calor y los problemas físicos en la pirólisis de residuos plásticos, se han propuesto en la literatura diferentes configuraciones de reactor. La alternativa más simple es el uso de reactores agitados para mejorar el suministro de calor al plástico fundido (Murata y cols., 2010; Lopez y cols., 2017a; Soni y cols., 2021). Teniendo en cuenta este objetivo, se han propuesto diseños de reactores mecánicamente más complejos, como son los reactores de esfera circulante (Garcia-Nunez y cols., 2017). Los reactores de lecho fluidizado permiten operar bajo condiciones de pirólisis rápida; es decir, altas velocidades de calentamiento, condiciones isotermas en el lecho y cortos tiempos de residencia (Soni y cols., 2021). Asimismo, el reactor de spouted bed es también capaz de garantizar elevadas transferencias de calor y, al mismo tiempo, evitar problemas de defluidización mediante una vigorosa circulación de sólidos (Artetxe y cols., 2015; Barbarias y cols., 2018, 2019; Orozco y cols., 2021a). Además, se han propuesto otros reactores no convencionales para facilitar el manejo del plástico y el suministro

de calor durante la degradación térmica de los plásticos, como son los de sales fundidas, los hornos de microondas y reactores de plasma (Soni y cols., 2021; Dai y cols., 2022; Abbas-Abadi y cols., 2023).

Aunque la pirólisis de plásticos ha sido ampliamente investigada, la mayoría de los estudios son de carácter marcadamente preliminar, siendo en general limitado el nivel de desarrollo de las unidades de pirólisis. De hecho, las termobalanzas, microrreactores y los reactores discontinuos de laboratorios son las tecnologías más utilizadas en la bibliografía (Lopez y cols., 2017a). En la Tabla 1.3 se resumen las principales ventajas y desventajas de las tecnologías de pirólisis más significativas.

Tabla 1.3. Principales ventajas y desventajas de las tecnologías de pirólisis de plásticos.

Ventajas y desventajas	
Reactor de lecho fijo	<p>Ventajas Diseño, construcción y operación simples, baja inversión, sin limitación en el tamaño de partículas.</p> <p>Desventajas Dificultad para operar en régimen continuo, aumento de escala complejo, baja capacidad específica, pobre de transferencia de calor, dificultad para controlar las condiciones de funcionamiento (T y t_R), mal contacto gas-sólido y con el catalizador <i>in situ</i>, amplia distribución de productos.</p>
Reactor de lecho fluidizado	<p>Ventajas Eficaz transferencia de calor, lecho isoterma, aumento de escala, operación continua, buen control de las condiciones de funcionamiento (T y t_R), buen contacto gas-sólido y contacto eficiente con el catalizador <i>in situ</i>, alta capacidad específica, distribución estrecha de productos, permite la circulación del catalizador.</p> <p>Desventajas Problemas de defluidización, atrición del material del lecho, limitaciones en el tamaño de las partículas del lecho, alta inversión.</p>
Reactor de spouted bed cónico	<p>Ventajas Elevada transferencia de calor, lecho isoterma, corto tiempo de residencia, operación continua, buen control de las condiciones de funcionamiento (T y t_R), capacidad específica muy alta, contacto eficiente con el catalizador <i>in situ</i>, buen contacto gas-sólido, buena mezcla de sólidos, distribución estrecha de productos.</p> <p>Desventajas Aumento de escala, atrición del material del lecho, ciertas limitaciones en el tamaño de las partículas del lecho, dificultades para la circulación del catalizador.</p>
Reactor de tornillo	<p>Ventajas Buen control del tiempo de residencia de los sólidos, aumento de escala, diseño y construcción simple, contacto eficiente con el catalizador <i>in situ</i>, buena mezcla, sin limitación en el tamaño de las partículas del lecho.</p> <p>Desventajas Riesgo de atasco, dificultades en la transferencia de calor a gran escala, mala mezcla en dirección radial, alto costo de mantenimiento.</p>

Tabla 1.3. Continúa.

Ventajas y desventajas	
Reactor de microondas	<p>Ventajas</p> <p>Calentamiento rápido y selectivo, diseño fácil, baja inversión.</p> <p>Desventajas</p> <p>Aumento de escala compleja, dificultad para operar en régimen continuo, dependencia del calentamiento de las propiedades dieléctricas de los residuos, capacidad de procesamiento limitada debido a la profundidad finita de penetración de microondas, mala mezcla, limitaciones en el tamaño de las partículas del lecho.</p>
Reactor de plasma	<p>Ventajas</p> <p>Muy alta tasa de transferencia de calor, baja inversión, velocidad de reacción muy rápida.</p> <p>Desventajas</p> <p>Voltaje extremadamente alto, aumento de escala complejo.</p>
Reactor de sales fundentes	<p>Ventajas</p> <p>Alta tasa de transferencia de calor, sin limitación en el tamaño de partículas, buen control de la temperatura, operación continua, función catalítica de las sales.</p> <p>Desventajas</p> <p>Aumento de escala, alto costo de operación debido a la corrosividad de las sales, arranque y apagado lento y costoso.</p>
Reactor de esferas circulantes	<p>Ventajas</p> <p>Elevada transferencia de calor, buena mezcla, operación continua, contacto eficiente con el catalizador <i>in situ</i>.</p> <p>Desventajas</p> <p>Diseño complejo, aumento de escala, alto costo de mantenimiento.</p>

1.4.1.1. Reactores de lecho fijo

Este tipo de reactores se suelen emplear habitualmente a escala de laboratorio y operando en régimen discontinuo en la pirólisis de residuos plásticos (Hasan y cols., 2021; Faisal y cols., 2023). Una vez cargada la muestra de plástico, se calienta a una velocidad entre 5 y 25 °C min⁻¹ hasta una temperatura final previamente definida. Una vez que se ha alcanzado la temperatura final deseada, el reactor se mantiene isoterma durante el período de tiempo requerido para garantizar la degradación total de la muestra. La cantidad de plástico tratado en cada ensayo varía desde unos pocos gramos, o incluso por debajo de 1 g (Marcilla, 2008b, 2009a), hasta cargas superiores a 100 g (Miskolczy y cols., 2004; Sharma y cols., 2014). La operación con cantidades de plástico mayores está severamente limitada debido a las importantes limitaciones a la transferencia de calor que se producen trabajando con masas de plástico fundido grandes.

Los productos de pirólisis formados en la degradación de los plásticos suelen ser arrastrados fuera del reactor por un flujo continuo de gas inerte, por lo que el tiempo de residencia del gas en estos reactores oscila entre unos segundos y un minuto (Williams y Williams, 1997; Sakata y cols., 1999; Yan y cols., 2015; Zhou y cols., 2004). Sin embargo, en otros casos los reactores de lecho fijo permanecen cerrados durante todo el proceso de pirólisis y los volátiles formados permanecen en el interior del reactor hasta el final de la reacción. Una vez finalizado el proceso de pirólisis, los productos se descargan y analizan (Shah y cols., 2010a). Esta estrategia de operación conduce al desarrollo en gran medida de reacciones secundarias debido al alto tiempo de residencia y a la elevada presión parcial de los productos de pirólisis.

Varios autores han estudiado la pirólisis catalítica *in situ* en lechos fijos (Lopez y cols., 2011; Marcilla y cols., 2009a). Para mejorar la eficiencia del uso del catalizador, se ha propuesto separar el craqueo catalítico de la pirólisis empleando un segundo reactor. Así, la pirólisis en lecho fijo es seguida por el craqueo en línea de los volátiles derivados del plástico en otro segundo reactor también de lecho fijo (Hasan y cols., 2021; Faisal y cols., 2023).

1.4.1.2. Reactores de lecho fluidizado

A pesar de que el diseño y el funcionamiento de estos reactores es más complejo, los reactores de lecho fluidizado tienen claras ventajas en relación con los lechos fijos. Los lechos fluidizados se caracterizan por sus altas eficacias en la transferencia de calor y materia y buen contacto gas-sólido. Además, estos reactores aportan una importante versatilidad en el tiempo de residencia

del gas, lo que es un punto de gran interés para modificar la distribución de productos en la pirólisis de residuos plásticos.

Además, los lechos fluidizados pueden operar con alimentación continua de plástico, lo cual es fundamental para el escalado del proceso (Kang y cols., 2008). El régimen de mezcla de las partículas y la isothermicidad del lecho hacen de los lechos fluidizados una alternativa adecuada para el uso de catalizadores de craqueo *in situ*. En consecuencia, los reactores de lecho fluidizado se han utilizado ampliamente en la pirólisis de residuos plásticos. Los estudios pioneros aplicando lechos fluidizados a la pirólisis de plásticos los llevó a cabo el grupo encabezado por Kaminsky en la década de los 70. Este proceso se escaló con éxito a diferentes niveles desde una primera unidad de 30 kg h^{-1} y se aplicó a varios plásticos, mezclas de plásticos y otros materiales poliméricos, como neumáticos fuera de uso (Kaminsky y cols., 1995, 2004; Kaminsky y Kim, 1999; Kaminsky y Mennerich, 2001). Mastral y cols. (2002) emplearon un reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio operando en régimen continuo para estudiar la pirólisis térmica de poliolefinas (Mastral y cols., 2002; Berruero y cols., 2002). El proceso propuesto por Jung y cols. (2010) persiguió la producción de BTX por pirólisis a alta temperatura de ($650\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$) en un reactor de lecho fluidizado continuo. Milne y cols. (1999) utilizaron un lecho fluidizado circulante para minimizar el tiempo de residencia y mejorar la formación de olefinas ligeras operando a altas temperaturas. Los lechos fluidizados convencionales también se han utilizado ampliamente en la pirólisis catalítica de plásticos que operan tanto en régimen continuo (Donaj y cols., 2012) como discontinuo empleando el catalizador *in situ* (Ali y cols., 2002; Hernandez y cols., 2007a; Lin y Yang, 2008).

Sin embargo, cuando se opera un reactor de lecho fluidizado, es esencial tener un control adecuado del caudal de agente fluidizante, ya que, dependiendo de la distribución del tamaño de las partículas y la densidad de las partículas, se pueden obtener diferentes regímenes de fluidización, por ejemplo, flujo burbujeante, flujo lento o fluidización turbulenta (Abbas-Abadi y cols., 2023). Un riesgo durante la pirólisis de residuos plásticos es la aglomeración entre las partículas del material del lecho y el polímero fundido, lo que conlleva la defluidización del lecho (Arena y Mastellone, 2000; Orozco y cols., 2021a). Debido a la naturaleza viscosa y pegajosa de las partículas de polímero, estas partículas pueden pegarse entre sí y aglomerarse para formar grandes agregados de polímero. Además, la aglomeración es promovida por la existencia de áreas mal fluidizadas dentro del reactor, y la permanencia de plásticos fundido en el lecho por largos periodos de operación (Arena y Mastellone, 2000). El riesgo de una fluidización no uniforme y una acumulación de plástico demasiado grande se incrementan con el aumento de

escala. Por lo tanto, al industrializar el proceso de pirólisis de plásticos con reactores de lecho fluidizado, es fundamental tener en cuenta el riesgo de aglomeración de partículas.

Por otro lado, la atrición del catalizador es otro factor importante a considerar para la operatividad del lecho fluidizado en la operación continua (Fernandez-Akarregui y cols., 2012; Abbas-Abadi y cols., 2023). Cuando se emplean este tipo de reactores para procesos catalíticos, las partículas de catalizador chocan entre sí y con la pared del reactor, lo que hace que estas partículas se erosionen lentamente y provoquen la generación de finos, su elutriación y la consiguiente pérdida del catalizador activo. Durante la pirólisis catalítica de plásticos, esta es una limitación adicional para la estabilidad de las partículas de catalizador. Por lo tanto, el soporte del catalizador debe elegirse de forma cuidadosa, ya que determina la resistencia mecánica del catalizador y su atrición (Abbas-Abadi y cols., 2023).

Por lo tanto, los reactores de lecho fluidizado proporcionan excelentes propiedades, como alta transferencia de calor y materia, y cortos tiempos de residencia del gas, que son esenciales para la industrialización de la pirólisis de residuos. A pesar de la madurez de la tecnología, sus numerosas aplicaciones a gran escala y su popularidad en la investigación, quedan algunos obstáculos por superar, como son el control del régimen de fluidización, la prevención de la aglomeración del lecho y la atrición del catalizador.

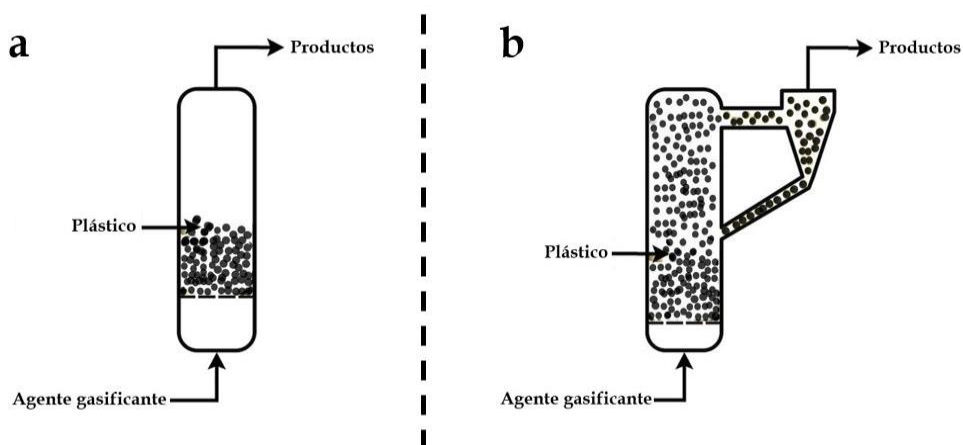


Figura 1.12. Diferentes tipos de lechos fluidizados: (a) lecho fluidizado burbujeante y (b) lecho fluidizado circulante.

1.4.1.3. Reactor de tornillo

Los reactores de tornillo están compuestos por un reactor tubular y un tornillo sinfín. Las principales ventajas de estos reactores están relacionadas con el fácil manejo del plástico y su flexibilidad (Lopez y cols., 2017a). Además, el tiempo de residencia del polímero puede ser controlado variando la velocidad de rotación del tornillo, consiguiendo una adecuada transferencia de calor y un buen control de la temperatura de pirólisis (Vasile y cols., 2001).

Serrano y cols. (2001) desarrollaron un reactor de tornillo continuo a escala de laboratorio para la pirólisis de LDPE y estudiaron el efecto de alimentar un catalizador ácido conjuntamente con el plástico. El reactor de tornillo utilizado por Vasile y cols. (2001) también operaba en régimen continuo, pero el catalizador estaba ubicado en un segundo reactor de lecho fijo aguas abajo del reactor de tornillo. Por otro lado, Kodera y cols. (2006) propusieron un proceso que operaba a temperaturas de hasta 700 °C para obtener, principalmente, un combustible gaseoso.

Estos reactores también pueden configurarse con dos tornillos entrelazados, los cuales reciben el nombre de reactores de doble tornillo (Campuzano y cols., 2019). Los tornillos entrelazados promueven un movimiento constante de la materia prima, en lugar de un simple transporte, porque las aletas de un tornillo interfieren con el movimiento del material dentro del otro. Además, con esto se consigue una limpieza de acumulaciones de material o tapones que pueden formarse al usar un solo tornillo.

Una alternativa a los reactores de tornillo es el uso de un sencillo horno rotatorio, el cual ha sido ampliamente utilizado en la pirólisis de biomasa, pero escasamente en la pirólisis de residuos plásticos debido a los problemas que implica el manejo del plástico fundido (Lopez y cols., 2017a).

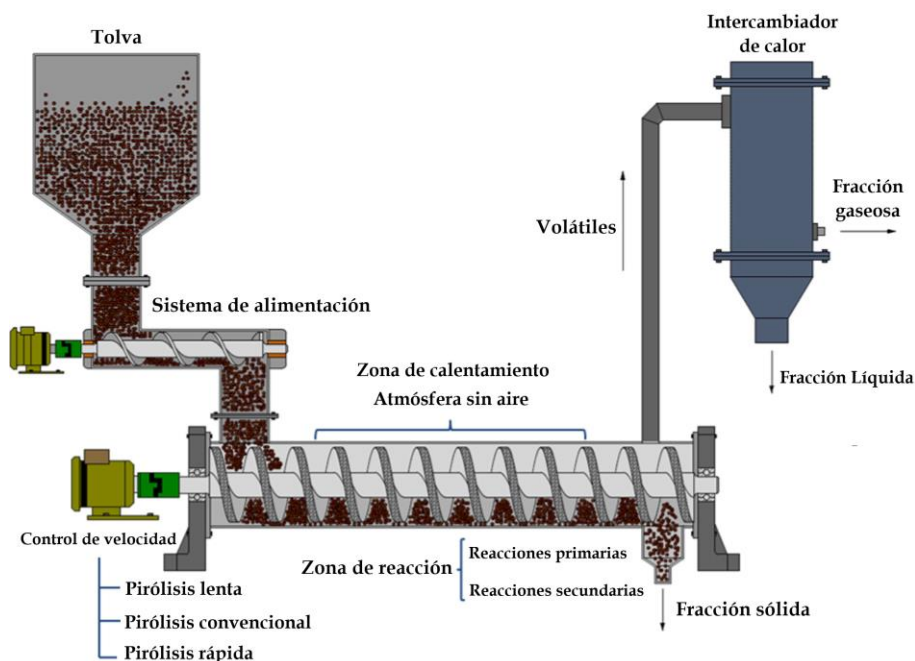


Figura 1.13. Esquema del reactor de horno de tornillo (Campuzano y cols., 2019)

1.4.1.4. Reactor asistido por microondas

La pirólisis asistida por microondas es una alternativa prometedora a otras tecnologías de pirólisis convencionales. Los beneficios son el calentamiento selectivo (adecuado para eliminar el HCl del PVC en la descomposición térmica de plásticos mixtos) y el ahorro de energía al conseguir un calentamiento eficiente y tiempos de residencia más cortos. Además, la dispersión de los absorbentes de microondas en el lecho, que se calientan directamente por irradiación de microondas a una velocidad alta, actúan como una fuente de calor localizada para el plástico circundante y, por lo tanto, mejoran en gran medida la uniformidad y la velocidad del proceso de calentamiento. Por el contrario, la naturaleza pegajosa y la baja conductividad térmica de los plásticos fundidos suelen limitar seriamente la transferencia de calor empleando un proceso de calentamiento convencional (Putra y cols., 2022; Zhou y cols., 2021). La potencia del microondas (Undri y cols., 2014), la temperatura (Juliastuti y cols., 2017), el tipo de plástico (propiedades dieléctricas), el tipo de absorbente (Rosi y cols., 2018), el diseño del microondas

(Khaghanikavkani y Farid, 2013), el diseño del reactor (Putra y cols., 2022) y el catalizador (Ding y cols., 2019) son parámetros que influyen en la pirólisis de plásticos asistida por microondas.

Zhou et al. (2021) estudiaron la pirólisis catalítica *ex situ* de HDPE utilizando un reactor de pirólisis asistida por microondas combinada con un lecho fijo con el catalizador. Las temperaturas de la etapa de pirólisis y del craqueo catalítico de los volátiles de HDPE fueron de 400 y 620 °C, respectivamente. A lo largo de un experimento continuo (1 h), los rendimientos de gas disminuyeron del 57.8% al 40.2% y el rendimiento líquido aumentó al 56.9%. Las olefinas ligeras representaron entre el 20 y el 25% en peso. El catalizador utilizado, con una alta acidez, y la moderada temperatura del lecho catalítico fueron adecuados para la producción de combustibles con alto contenido de aromáticos (hasta un 52% en líquido). El tiempo de residencia del reactor se estimó aproximadamente en unos 90 segundos, se consideró que este tiempo debería ser menor a temperaturas más altas, donde se producirían olefinas ligeras (Zhou y cols., 2021).

A pesar de las interesantes propiedades de los reactores calentados por microondas, como el ahorro de energía y las rápidas velocidades de calentamiento, su aplicabilidad a nivel industrial es complicada. El aumento de escala de estos reactores para la pirólisis de plásticos representa un gran reto. Así, la profundidad de penetración de las microondas es solo de unos pocos centímetros en los medios de reacción habituales, e incluso puede ser menor para los residuos plásticos (Abbas-Abadi y cols., 2023). Actualmente, esto limita en gran medida el uso a escala industrial de los reactores asistidos por microondas.

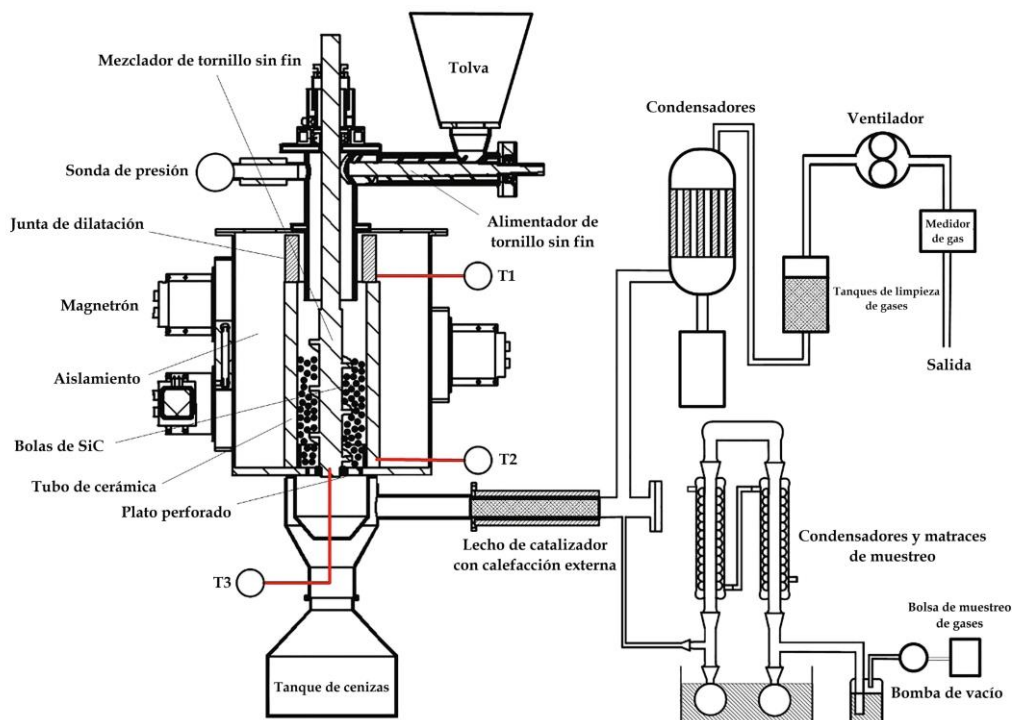


Figura 1.14. Esquema del reactor asistido por microondas (Zhou y cols., 2021).

1.4.1.5. Reactor de spouted bed cónico (CSBR)

El reactor de spouted bed cónico representa una alternativa al reactor de lecho fluidizado convencional. Este reactor consta de una sección cilíndrica superior y una sección cónica inferior. El CSBR posee ciertas ventajas operacionales para el proceso de pirólisis de residuos tales como una excelente transferencia de calor y materia, versatilidad en el tamaño de las partículas y un diseño de reactor sencillo (sin placa distribuidora). El movimiento cíclico de las partículas produce un flujo en contracorriente del sólido (hacia arriba en el spout y hacia abajo en la zona anular). El gas fluye hacia arriba a través del spout, mientras que el sólido desciende a través de la zona anular. El alto caudal de gas inerte (N_2) contribuye a aumentar la transferencia de calor y materia al mismo tiempo que reduce el tiempo de residencia de la corriente volátil, lo que minimiza las reacciones secundarias (Artetxe y cols., 2012a,b). Además, los reactores de spouted bed proporcionan un comportamiento del reactor más estable en la operación continua en comparación con los reactores de lecho fluidizado convencionales (Elordi y cols., 2009). Hay que destacar que el reactor de

spouted bed es menos propenso a sufrir problemas de aglomeración y defluidización debido a una distribución más uniforme del plástico fundido sobre las partículas del lecho y la vigorosa circulación del sólido. Además, la atrición del catalizador se puede limitar incorporando ciertos dispositivos internos tales como el tubo central y el confinador de fuente (Pablos y cols., 2020).

En la Figura 1.15 se muestra la evolución de los regímenes de spouting y la pérdida de carga del lecho a medida que se incrementa la velocidad del gas. Así, cuando se utiliza las velocidades de gas adecuadas, se alcanza el régimen de spouting (Figura 1.15b), si se continúa aumentando la velocidad se alcanza el régimen de spouted bed diluido (Figura 1.15d). También existe un régimen de transición (Figura 1.15c) entre los regímenes de spouting convencional y spouted bed diluido.

En el régimen de spouting se distinguen tres regiones en el lecho, en las que el contacto gas-sólido presenta características claramente diferenciadas: i) zona de spout, o zona central de ascenso de partículas, la cual posee una elevada porosidad debido a la baja concentración de partículas, que se extiende desde la entrada de gas hasta la superficie del lecho, donde las partículas se proyectan hacia la fuente; ii) zona anular que rodea el spout, con un flujo descendente de sólidos similar al de un lecho móvil, al mismo tiempo que los sólidos fluyen transversalmente desde esta zona hacia el spout; y iii) zona de la fuente, situada sobre las zonas anteriores, donde las partículas que llegan se frenan por efecto de la gravedad, siguiendo una trayectoria vertical ascendente y, posteriormente, descendente para depositarse en la zona anular. En esta región se distinguen dos zonas diferentes: una zona central o núcleo de la fuente, con un flujo ascendente, y una zona periférica, donde las partículas sólidas se desplazan hacia las paredes del reactor y vuelven a caer sobre la zona anular.

Además, operar en el régimen de spouted bed diluido (jet spouted bed) implica el movimiento cíclico de las partículas en las tres regiones, alcanzándose una porosidad similar en todo el lecho, con valores de hasta 0.90.

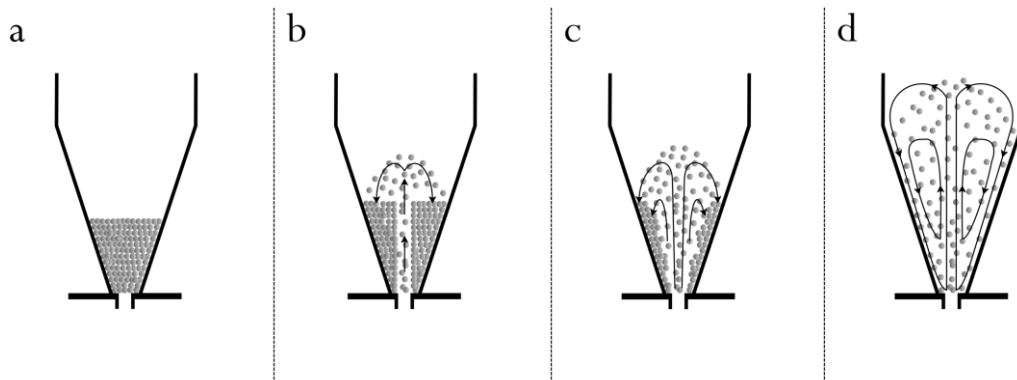
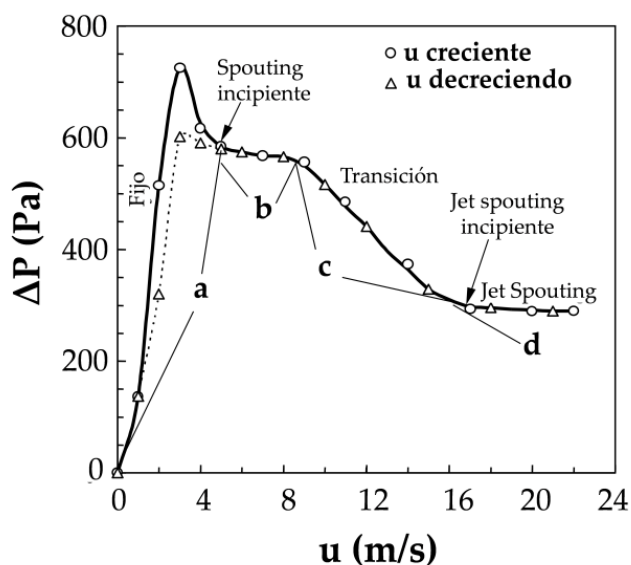


Figura 1.15. Evolución de la pérdida de carga y del movimiento de las partículas al aumentar la velocidad del gas en un spouted bed cónico (Olazar y cols., 1992).

Los estudios hidrodinámicos y de diseño de reactores llevados a cabo por el grupo de investigación han jugado un papel clave en el desarrollo del CSBR para el proceso de pirólisis y gasificación de biomasa y plásticos. Estos estudios se realizaron inicialmente con esferas y sólidos de textura regular, con densidad y tamaño correspondientes al grupo D de Geldart (Olazar y cols., 1992, 1993a,b, 1994a, 1995, 1999; San Jose y cols., 1993, 1998a,b). Posteriormente, se realizaron estudios hidrodinámicos en frío con diferentes materias primas de menor densidad, como plásticos (Olazar y cols., 2004; San

Jose y cols., 2006, 2007), y materiales de textura irregular, como biomasa (Olazar y cols., 2004). Cabe destacar la baja segregación observada en estos estudios cuando se tratan mezclas de sólidos de diferente tamaño, textura y densidad en el reactor de spouted bed cónico (Olazar y cols., 1993c; San Jose y cols., 1994).

Los conocimientos adquiridos en los estudios hidrodinámicos permitieron diseñar diferentes unidades de pirólisis para biomasa lignocelulósica (Amutio y cols., 2012a), lodos de depuradora (Alvarez y cols., 2015), plásticos (Elordi y cols., 2011a) y neumáticos (Lopez y cols., 2010a). Además, los buenos resultados obtenidos por la alimentación continua de los residuos al reactor de spouted bed cónico, han permitido implementar esta tecnología en una unidad de pirólisis de biomasa de 25 kg h^{-1} (Makibar y cols., 2015).

Por otro lado, con el objetivo de aumentar el contacto entre el flujo de gas y las partículas en la fuente, se han llevado a cabo modificaciones en el reactor de spouted bed cónico. Así, la modificación más significativa radica en la incorporación del sistema de confinamiento de la fuente. Este dispositivo que consiste en un tubo soldando a la tapa del reactor, quedando el extremo inferior del tubo próximo a la superficie del lecho (Figura 1.16) (Lopez y cols., 2017b). Este dispositivo fue diseñado originalmente con el propósito de manejar materiales finos, reteniendo las partículas en la región de la fuente, y evitar su arrastre fuera del lecho (Altzibar y cols., 2017). Además, este sistema contribuye en gran medida a la estabilidad del régimen de spouting y a una distribución óptima del flujo de gas en el reactor, sin apenas efecto sobre la pérdida de carga. Por otra parte, la incorporación del confinamiento contribuye a mejorar la flexibilidad del reactor favoreciendo el desarrollo de nuevos regímenes de fluidización (Tellabide y cols., 2020).

Así, los reactores de spouted bed cónico con fuente confinada permiten operar con partículas de catalizador más finas que los spouted beds cónicos convencionales y, por lo tanto, el caudal de gas para mantener el régimen de spouting es mucho más bajo. Este punto es de gran importancia, ya que permite aumentar el tiempo de residencia, lo que promueve el craqueo del tar en procesos de gasificación (Lopez y cols., 2017b; Cortazar y cols., 2019, 2021).

Además, el confinamiento de la fuente también permite modificar la distribución del tiempo de residencia, porque evita la salida directa de los gases formados en el proceso, obligando al gas a circular a través de la región de la fuente confinada hacia abajo antes de abandonar el lecho por la zona externa al confinamiento.

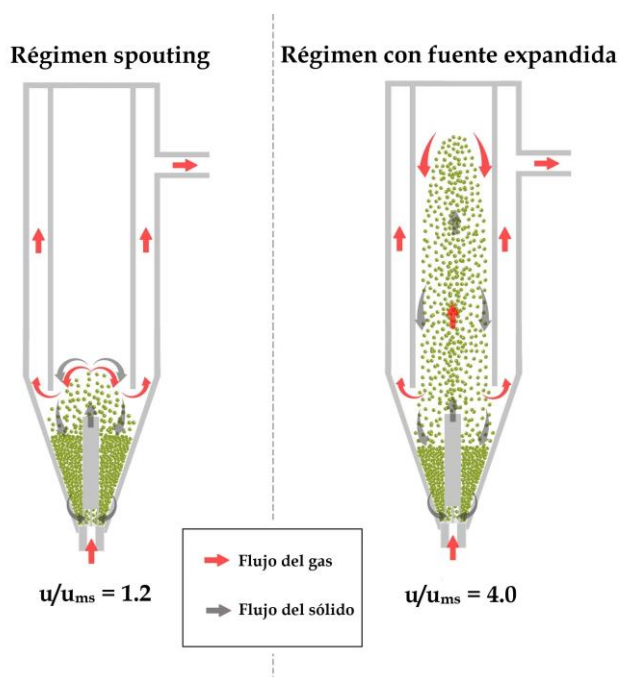


Figura 1.16. Esquemas de los regímenes de spouting convencional y con fuente expandida (Lopez y cols., 2017b).

El uso del sistema de confinamiento de la fuente permite la operación en condiciones de fluidización vigorosa. Así, utilizando una velocidad de gas cuatro veces mayor que la mínima de spouting es posible alcanzar el régimen de fuente expandida. Este régimen se caracteriza por una importante expansión del lecho (en la fuente) y alta turbulencia (Figura 1.16).

Otra modificación propuesta para los reactores de spouted bed cónicos, es el uso de un tubo central no poroso. Gracias a este dispositivo, se puede optimizar el régimen de fuente expandida, ya que se logran tiempos de residencia mayores operando con caudales de gas bajos (Swasdisevi y cols., 2005; Nagashima y cols., 2009; Makibar y cols., 2012; Altzibar y cols., 2013). De hecho, el uso del tubo central no poroso promueve fuentes altas, al desviar la mayor parte de la corriente de gas de entrada a través del tubo, lo que conduce a un contacto gas-sólido adicional en la fuente (Makibar y cols., 2012).

El reactor de spouted bed cónico provisto de confinador y tubo central fue utilizado en la gasificación de biomasa (Cortazar y cols., 2018a,b, 2019, 2021) donde se demostró el buen funcionamiento del mismo. Esta configuración es especialmente interesante en la gasificación, ya que facilita el ajuste de la

relación vapor/biomasa (S/B) (o ER en el proceso de gasificación con aire), donde el agente de gasificación también actúa como agente fluidizante. La relación S/B es un parámetro clave para la optimización del rendimiento del proceso (Ahmad y cols., 2016). Los resultados alcanzados con este diseño en la gasificación de residuos han promovido el interés de aplicar este diseño a la pirólisis catalítica de plásticos empleando catalizador de FCC en esta Tesis.

1.4.1.6. Reactores de plasma

El uso de la tecnología de plasma permite alcanzar temperaturas de hasta 8000 °C con velocidades de calentamiento extremadamente altas de 10^6 °C s⁻¹ (Guddeti y cols., 2000a,b). En estas condiciones, se produce una despolimerización instantánea para producir principalmente productos gaseosos. La principal ventaja del reactor de plasma para la gasificación de plásticos es la alta temperatura que alcanza, lo que promueve el craqueo casi total del *tar* y, en consecuencia, se consiguen altos rendimientos de gas (Rutberg y cols., 2013). Este reactor es muy adecuado para eliminar residuos plásticos de procedencia sanitaria y farmacéutica, así como desechos electrónicos, como semiconductores y cables (Soni y cols., 2021; Al-Fatesh y cols., 2023).

Aminu y cols. (2020) estudiaron el efecto de utilizar el reactor de plasma en la pirólisis de plásticos, obteniendo que el rendimiento de gas aumentaba de 7% en peso, cuando sólo se utiliza catalizador, al 12% cuando se empleaba la pirólisis catalítica con plasma. Asimismo, vieron que el rendimiento de gas era de alrededor del 20% en peso, cuando se llevaba a cabo una etapa adicional de reformado catalítico con vapor.

Xiao y cols. (2022) analizaron la viabilidad de recuperar hidrógeno mediante pirólisis catalítica de residuos de PP sobre zeolita ZSM-5, en un proceso de pirólisis de lecho fijo de dos etapas con un reactor de plasma. En la primera etapa se llevaba a cabo la degradación térmica del PP a 500 °C, y en la segunda el proceso catalítico con plasma a 400 °C. Estos autores comprobaron que, la pirólisis catalítica de PP sin plasma producía principalmente aceite, con una composición del 54% en peso, una baja cantidad de gas (20% en peso, sin detectar hidrógeno), y una alta cantidad de cera (26% en peso). Sin embargo, al introducir el plasma, la producción de gas aumentaba notablemente, obteniendo un 18% en volumen de hidrógeno, a la vez que la producción de aceite disminuía y la cantidad de cera era prácticamente despreciable.

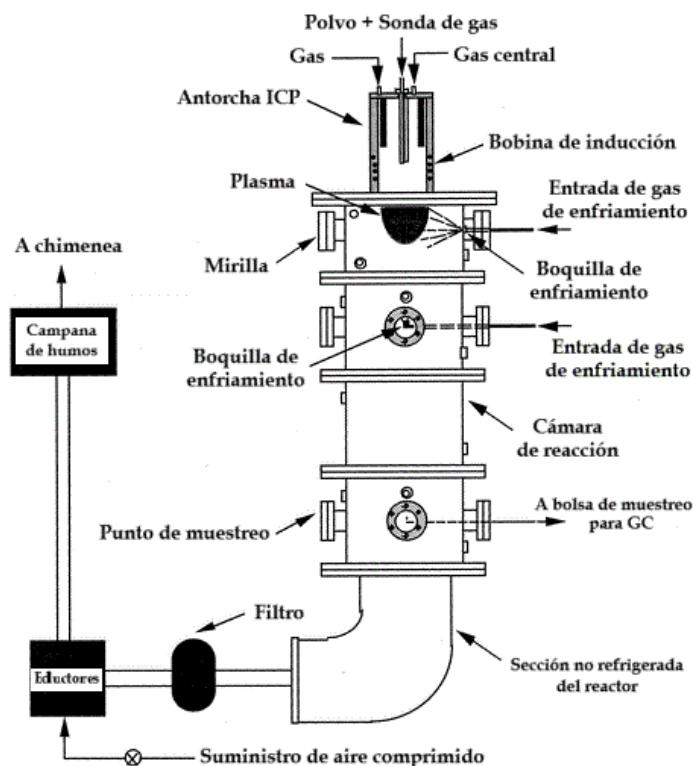


Figura 1.17. Esquema del reactor de plasma utilizado por Guddeti y cols. (2000a,b).

1.4.1.7. Otros reactores

- Reactor de baño de metal fundido: fue propuesto originalmente por Stelmachowski (2010, 2014). El contacto directo entre el polímero y el metal fundido mejora la transferencia de calor y evita el uso de cualquier dispositivo mecánico de agitación.

- Reactor de cono rotatorio: propuesto inicialmente para la pirólisis de biomasa, fue ajustado para la alimentación de plástico por Westerhout y cols. (1998). Este reactor utiliza arena circulante para conducir el calor, y es capaz de operar en régimen continuo con una alimentación de hasta 300 g min^{-1} de plástico.

- Reactor de esferas circulantes: fue desarrollado por Bockhorn y cols. (1998) y aporta una solución original para el manejo de residuos plásticos. En este reactor, el movimiento cíclico de esferas de acero favorece el funcionamiento

en óptimas condiciones de mezcla y, al mismo tiempo, asegura una transferencia de calor eficiente. El mismo reactor fue utilizado por Schirmer y cols. (2001) en la pirólisis catalítica de PE sobre zeolita HZSM-5.

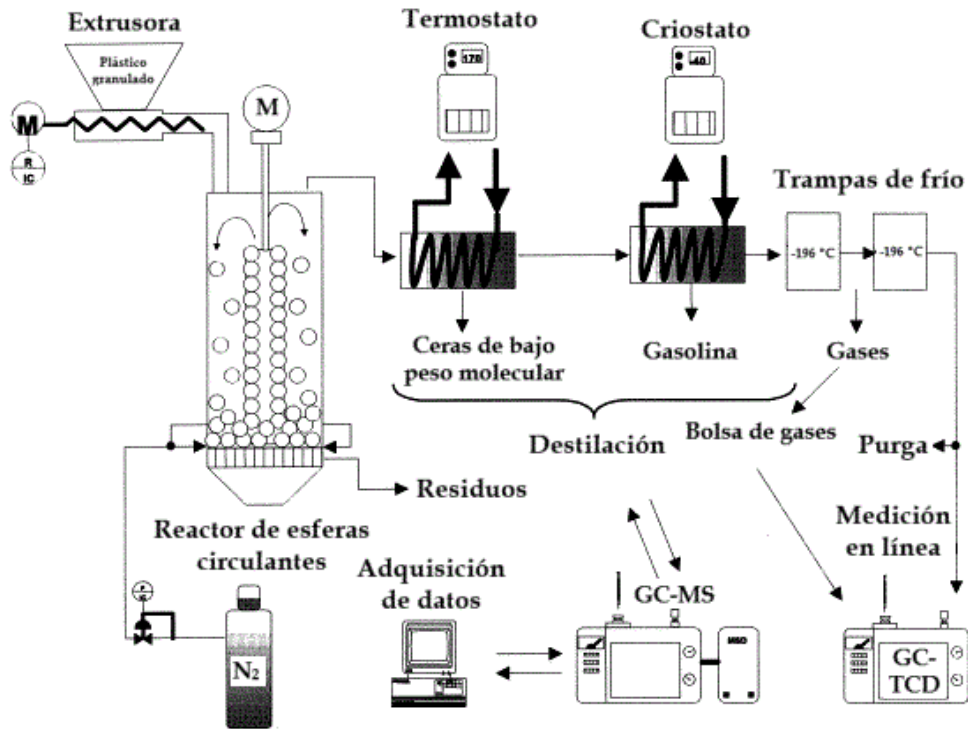


Figura 1.18. Esquema del reactor de esferas circulantes utilizado por Schirmer y cols. (2001).

1.4.2. Pirólisis térmica

La pirólisis térmica de plásticos es en general un proceso poco selectivo, con un espectro de productos complejo. Así, la pirólisis térmica del PS y el polimetilmetacrilato (PMMA) es capaz de conseguir una alta recuperación de sus monómeros (Kaminsky y cols., 2004; Kang y cols., 2008; Lopez y cols., 2010b; Artetxe y cols., 2015), mientras que la degradación térmica de las poliolefinas conduce a una amplia distribución de productos que incluye gases, hidrocarburos líquidos, ceras y un residuo sólido, debido a que se produce mediante un mecanismo de escisión radicalario aleatorio de cadena (Chang, 2023; Mishra y cols., 2023). No obstante, la adopción de condiciones de operación adecuadas permite obtener una distribución de producto relativamente estrecha.

La corriente gaseosa producida en la pirólisis térmica es apta para la recuperación de energía por combustión. Sin embargo, puede ser de gran interés por su alto contenido en olefinas ligeras, especialmente etileno. La fracción líquida incluye hidrocarburos en el rango C₅-C₂₀, cuya naturaleza (alcanos, alquenos, aromáticos, etc.) depende en gran medida de las condiciones de pirólisis. Por otra parte, la aplicación más factible del aceite de pirólisis es como combustible, aunque también se puede producir una fracción con alto contenido en BTX si se opera en condiciones adecuadas. En cuanto a las ceras, estas están formadas por hidrocarburos de alto peso molecular, los cuales, son compuestos sólidos a temperatura ambiente. Finalmente, el residuo es un subproducto no deseado formado en el reactor de pirólisis, debido a reacciones secundarias promovidas por limitaciones en la transferencia de calor o por el contacto deficiente entre fases (Lopez y cols., 2017a).

La pirólisis térmica de poliolefinas ha sido estudiada en diferentes tipos de reactores y bajo una amplia gama de condiciones experimentales, resultando las distribuciones de productos obtenidas altamente dependientes de estas condiciones, especialmente de la temperatura, velocidad de calentamiento y tiempo de residencia (Chang, 2023; Faust y cols., 2023). Cuando el reactor utilizado permite un adecuado control de las condiciones de reacción, el proceso puede orientarse hacia la obtención de diferentes productos de interés. Así, se pueden distinguir tres estrategias principales: i) producción de ceras; ii) producción de BTX; iii) producción de olefinas ligeras.

1.4.2.1. Producción de ceras

Las ceras están formadas por hidrocarburos lineales y ramificados saturados e insaturados, según el tipo de poliolefina y las condiciones de craqueo térmico.

De hecho, la estructura de la poliolefina original juega un papel importante en las características de los productos de degradación, siendo las ceras derivadas del PP más ramificadas que las del PE (Lopez y cols., 2017a). Las ceras son hidrocarburos de cadena larga más pesados que C_{20} , siendo consideradas ceras ligeras las que tienen entre 20 y 36 átomos de carbono (punto de ebullición entre 300 y 500 °C) y ceras pesadas las que tienen más de 36 átomos de carbono (Predel y Kaminsky, 2000). Las ceras son sólidas a temperatura ambiente, lo que dificulta su manipulación, especialmente en los equipos de condensación de las unidades de pirólisis. La aplicación más directa de las ceras de pirólisis de poliolefinas radica en su alimentación en los procesos de craqueo en las refinerías, para producir combustibles y productos químicos (Rodríguez y cols., 2019, 2020).

Predel y Kaminsky (2000) reportaron altos rendimientos de cera en la pirólisis de PE y PP en un reactor de lecho fluidizado a 510 °C, obteniendo un rendimiento máximo del 84% en peso en la pirólisis de PE y del 56% en peso en la pirólisis de PP. Por otro lado, Williams y Williams (1999a) obtuvieron un rendimiento máximo de cera del 45.3% a 500 °C en la pirólisis de LDPE en un reactor de lecho fluidizado, reduciéndose drásticamente este rendimiento al 4.0% cuando la temperatura se elevaba a 700 °C. Asimismo, Berrueco y cols. (2002) estudiaron la pirólisis térmica de HDPE en un reactor de lecho fluidizado continuo en el rango de 650 a 850 °C. A pesar de que las temperaturas que utilizaban eran relativamente altas, obtuvieron un rendimiento notable de ceras (C_{19+}) del 51.9% operando a 650 °C, mientras que por encima de 780 °C se craquearon completamente en fracciones de hidrocarburos más ligeros. Además, estos autores estudiaron el efecto del tiempo de residencia sobre la distribución de los productos, observando que el aumento de este tiempo favorece el craqueo de las ceras. Así, a una temperatura de 650 °C el rendimiento de cera se redujo del 51.9% al 34.1%, cuando el tiempo de residencia en el reactor se elevó de 0.8 a 1.5 segundos.

Grause y cols. (2011) estudiaron la pirólisis continua de una mezcla de plásticos (65% poliolefinas, 20% PS y 15% PET) en un reactor de lecho fluidizado en el rango de 600 a 700 °C. El rendimiento de cera a 600 °C fue del 36%, reduciéndose este valor a 9.8 a 700 °C, debido principalmente al fuerte aumento del rendimiento de producto gaseoso del 18% al 51% en el rango mencionado.

Otros autores también han estudiado la pirólisis térmica de mezclas de residuos plásticos en distintas configuraciones de reactor, como Shah y cols. (2010b) que utilizaron una mezcla de LDPE-PP en un reactor discontinuo cerrado, donde obtuvieron un rendimiento máximo de cera del 52% a 220 °C. En un reactor similar, Saeang y cols. (2021) realizaron la pirólisis térmica de

HDPE, LDPE y PP a 400 °C, reportando rendimientos de cera del 95, 90 y 40% en peso, respectivamente.

Más recientemente, Hou y cols. (2023) llevaron a cabo la pirólisis de residuos plásticos procedentes de agricultura, consiguiendo rendimientos de cera superiores al 95%, operando a temperaturas entre 380 y 410 °C en un reactor agitado.

Vasile y cols. (2001) llevaron a cabo la pirólisis de una mezcla de poliolefinas, PS, ABS y PET en un reactor de tornillo a 450 °C, obteniendo rendimiento de cera del 87.3%.

En cuanto al reactor de spouted bed cónico, Arabiourrutia y cols. (2012) estudiaron la pirólisis continua de HDPE, LDPE y PP entre 450 y 600 °C, consiguiendo rendimientos máximos de cera, a la temperatura mínima estudiada, del 80% para ambos tipos de polietileno y del 92% para el PP. Estos rendimientos se redujeron alrededor del 50% cuando se incrementó la temperatura de pirólisis a 600 °C. De igual manera, Elordi y cols. (2011a) observaron una reducción en el rendimiento de cera en la pirólisis continua de HDPE del 67% a 500 °C al 11.3% a 700 °C. Así, a 700 °C los productos de interés eran los hidrocarburos del rango de las gasolinas (33%) y un producto gaseoso (39%) rico en olefinas ligeras.

De acuerdo con los resultados de la literatura, el rendimiento de ceras aumenta cuando la pirólisis se lleva a cabo en condiciones de baja severidad, siendo estas los productos primarios obtenidos en la pirólisis térmica de poliolefinas los formados por la escisión de las cadenas poliméricas. Las condiciones adecuadas para su producción selectiva son temperaturas moderadas (alrededor de 500 °C) y cortos tiempos de residencia en el reactor, ya que con esto se minimiza el craqueo de las ceras a otros productos secundarios, como gases e hidrocarburos ligeros.

1.4.2.2. Producción de BTX

Otro producto de interés que se puede obtener por pirólisis térmica de poliolefinas es la fracción BTX, cuya producción fue propuesta originalmente por Kaminsky (Kaminsky, 1980).

Los compuestos aromáticos se forman en el medio de reacción por mecanismos de condensación Diels-Alder de olefinas y reacciones de deshidrogenación (Simon y Kaminsky, 1998). Diferentes autores han determinado que la temperatura mínima requerida para una producción significativa de hidrocarburos aromáticos a partir de plásticos es de 600 °C (Mastellone y cols.,

2002; Cho y cols., 2010; Mishra y cols., 2023). De hecho, la producción de compuestos aromáticos se ha estudiado en el rango entre 600 a 800 °C. Además, el tiempo de residencia juega un papel importante tanto en la formación de hidrocarburos aromáticos como en su evolución hacia hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). En consecuencia, se requiere una selección cuidadosa de las condiciones de operación para alcanzar un alto rendimiento de la fracción BTX, evitando además las reacciones de condensación y la formación de PAH.

Kaminsky y Kim (1999) consiguieron un rendimiento de BTX del 21% operando a más de 700 °C en un reactor de lecho fluidizado y alimentando continuamente una mezcla de plásticos (65% poliolefinas, PS y contenidos menores de otros plásticos). Además, debido a la presencia de PS en la alimentación, obtuvieron un alto rendimiento (40%) de estireno, siendo el principal subproducto formado la fracción gaseosa. Por otro lado, Berruero y cols. (2002) obtuvieron un rendimiento de la fracción BTX menor que la reportada por Kaminsky y Kim (1999), utilizando también un reactor de lecho fluidizado a temperaturas similares, aunque esto probablemente se deba al menor tiempo de residencia utilizado. Así, alcanzaron un rendimiento máximo de 5.9% de BTX a 780 °C en el mayor tiempo de residencia estudiado (1.6 segundos). Mastellone y cols. (2002) también consiguieron un rendimiento de BTX limitado, con un valor máximo de alrededor del 5% a 700 °C.

Jung y cols. (2010) estudiaron la pirólisis continua de PP y PE en un reactor de lecho fluidizado en el rango de 650 a 750 °C. Con una alimentación consistente en PP alcanzaron un rendimiento máximo de BTX del 15.5% a 746 °C. No obstante, los resultados obtenidos a 727 °C son de mayor interés porque, además de lograr un rendimiento de BTX similar (15.3%), obtuvieron un producto gaseoso (61.7%) con alto contenido en olefinas ligeras. Los rendimientos de BTX obtenidos por Grause y cols. (2011), en un reactor de lecho fluidizado utilizando un lecho de óxido de calcio, estaban por debajo del 10% a 700 °C.

Park y cols. (2020) realizaron la pirólisis de PS en un proceso de dos etapas, que constaba de un reactor de tornillo sinfín y un reactor de lecho fluidizado, cuyas temperaturas eran de 300 y 780 °C, respectivamente. Operando bajo estas condiciones, obtenían 86.0% en peso de fracción líquida, alrededor del 26.3% de BTX y 26.1% de estireno.

En cuanto al reactor de spouted bed cónico, Elordi y cols. (2011a) llevaron a cabo la pirólisis continua de HDPE a 700 °C, obteniendo un bajo rendimiento en fracción de BTX (inferior al 3%). Esto se atribuye al corto tiempo de residencia en este tipo de reactor, el cual limita la formación de compuestos

aromáticos. Este efecto también fue reportado por Mastral y cols. (2006a) cuando analizaron el efecto del tiempo de residencia en un reactor de caída libre. En dicho estudio, acoplaron un segundo reactor en serie para incrementar el tiempo de residencia de 1 a 6 segundos, con lo que lograron aumentar el rendimiento de BTX del 1.7% al 49% (formado principalmente por PAHs) operando a 800 °C.

En vista de los resultados reportados en la literatura, la producción de la fracción BTX en la pirólisis térmica está limitada por su selectividad relativamente pobre aún cuando se trabaja con un buen control de las condiciones de operación.

1.4.2.3. Producción de olefinas ligeras

La producción de olefinas ligeras a partir de residuos plásticos por pirólisis térmica ha sido estudiada utilizando diferentes reactores y estrategias de operación. Esta alternativa persigue la recuperación de monómeros poliolefínicos (etileno y propileno), cuyos primeros intentos se realizaron en reactores de lecho fluidizado operando a altas temperaturas.

Así, Kamisky y cols. (1995) estudiaron el craqueo continuo de HDPE en un reactor de lecho fluidizado en el rango de 600 a 800 °C utilizando vapor como agente fluidizante. Los resultados óptimos se obtuvieron a 700 °C, con rendimientos de etileno, propileno y butenos del 36%, 15% y 9.4%, respectivamente. Sin embargo, temperaturas más altas condujeron a un aumento significativo de subproductos no deseados, como metano y PAHs. Estos autores también estudiaron el efecto del tiempo de residencia en la pirólisis de poliolefinas a altas temperaturas y concluyeron que se requiere un tiempo de residencia corto para maximizar el rendimiento de olefinas y evitar reacciones secundarias.

Mastral y cols. (2002) estudiaron la pirólisis de HDPE en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas de hasta 850 °C, donde alcanzaron un rendimiento máximo de etileno del 42% a 780 °C con un tiempo de residencia de 1.34 segundos. Sin embargo, a 850 °C observaron que se requería de un menor tiempo de residencia para obtener altos rendimientos de olefinas ligeras.

El reactor de lecho fluidizado utilizado por Mastellone y cols. (2002) en la pirólisis continua de polietileno se caracterizó por su tiempo de residencia relativamente alto (4 segundos). Así, el mayor rendimiento de gas reportado fue del 67%, siendo los rendimientos de etileno y propileno del 24% y 17%, respectivamente. Estos resultados se obtuvieron a 650 °C, que es una temperatura inferior a las mencionadas anteriormente, con lo que se evidencia

la influencia significativa del tiempo de residencia en las reacciones secundarias. De hecho, a temperaturas más altas observaron una severa formación de hidrocarburos aromáticos condensados (tar), lo que provocó una fuerte reducción del rendimiento de gas (hasta el 43% a 750 °C).

Williams y cols. (1999a) estudiaron el craqueo de LDPE en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas entre 500 y 700 °C. A la temperatura más alta ensayada, se reportó un rendimiento de gas del 71.4%, siendo los rendimientos de etileno, propileno y butenos del 27%, 19% y 8%, respectivamente. Conesa y cols. (1997) también reportaron una alta producción de gas (84.3%) en la pirólisis de polietileno en un reactor de lecho fluidizado con alimentación continua a 800°C, siendo los rendimientos de etileno, propileno y butenos del 35.7%, 25.7% y 8.9%, respectivamente.

Aunque el objetivo principal del estudio de Jung y cols. (2010), tal y como se vio en el apartado anterior, era la producción de la fracción BTX, estos autores reportaron altos rendimientos de gas. Así, la pirólisis de PP a 746 °C condujo a un rendimiento de gas del 65.9 %, pero los rendimientos de etileno y propileno fueron bajos (12% y 8%, respectivamente). Parece que las condiciones utilizadas por estos autores (probablemente un alto tiempo de residencia) para mejorar la formación de compuestos aromáticos también condujo a un severo sobrecraqueo de olefinas ligeras, lo que incrementó el rendimiento de metano (34%).

Kodera y cols. (2006) estudiaron la pirólisis de PP en un reactor de tornillo continuo, en el que consiguieron un rendimiento de gas del 82% a 700 °C, pero los rendimientos de etileno y propileno fueron bastante bajos, 19.5% y 24.2%, principalmente debido a la importante formación de alcanos.

Por otro lado, las velocidades de calentamiento extremadamente altas y los cortos tiempos de residencia de los reactores de plasma pueden proporcionar condiciones adecuadas para la producción selectiva de olefinas ligeras a partir de la degradación de poliolefinas. Así, Gudetti y cols. (2000b) reportaron un rendimiento de gas del 78% en la pirólisis de PP en un reactor de plasma acoplado por inducción, siendo la concentración de propileno en el producto gaseoso del 94%.

El reactor de caída libre de sólidos desarrollado por Mastral y cols. (2006a), permitió obtener un rendimiento de gas del 50.4% en la pirólisis de HDPE a 800 °C, siendo el rendimiento de etileno del 28.2%. Otra tecnología que conduce a altos rendimientos de gas es el reactor de cono rotatorio (Westerhout y cols., 1998). Operando a 725 °C, el rendimiento total de gas fue

del 74.8% y el de etileno, propileno y butenos del 16.8%, 33.3% y 18.4%, respectivamente.

Para mejorar el control del proceso de despolimerización y maximizar la producción de etileno a partir de polietileno, Della Zassa y cols. (2010) desarrollaron un proceso de dos etapas. El proceso se compone de un reactor discontinuo de lecho fijo conectado en línea con un reactor tubular, con el objetivo de que el primer reactor se produzca la pirólisis para producir una corriente volátil (aceite de pirólisis y ceras), mientras que en el segundo se lleve a cabo el craqueo térmico de los volátiles formados en el primer reactor. El craqueo del segundo reactor tiene lugar a altas temperaturas y cortos tiempos de residencia. En las condiciones óptimas del proceso, es decir, una velocidad de calentamiento en la primera etapa de $300\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y una temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el segundo reactor, obtuvieron rendimientos de gas y etileno del 77.8% y 44.8%, respectivamente, aunque eso sí, con una formación significativa de metano (21.5%).

Artexe y cols. (2012b) siguieron una estrategia similar basada en un proceso de dos etapas operando en régimen continuo para la producción selectiva de olefinas ligeras a partir de HDPE. El proceso consiste en una etapa de pirólisis en un reactor de spouted bed cónico a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y otra de craqueo en línea de los volátiles (principalmente ceras) en un reactor multitubular de cuarzo, cuya temperatura está en el rango de $800\text{-}950\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un tiempo de residencia muy corto (0.016 segundos). Los resultados óptimos se obtuvieron cuando la segunda etapa se realizó a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bajo estas condiciones, el rendimiento de olefinas ligeras fue del 77%, siendo los de etileno, propileno y butenos del 40.4%, 19.5% y 17.5%, respectivamente. Sin embargo, cuando se aumentó la temperatura de la segunda etapa a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ se redujo el rendimiento de olefinas ligeras al 55.8% debido, principalmente, a la formación de compuestos aromáticos de un solo anillo y PAHs.

Los resultados de la literatura permiten concluir que la producción selectiva de ceras, BTX u olefinas ligeras mediante pirólisis de poliolefinas depende en gran medida del ajuste de las condiciones de operación. Por tanto, el control del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia en los mecanismos de degradación del plástico son fundamentales para lograr la distribución de productos deseada. Este hecho pone de manifiesto la importancia del diseño del reactor reactor de pirólisis para mejorar el control de las condiciones y favorecer el rendimiento de productos de alto valor añadido de forma altamente selectiva.

1.4.3. Pirólisis catalítica

Como se ha destacado en la sección anterior, la obtención de una distribución de productos estrecha en la pirólisis de poliolefinas implica un desafío importante. La degradación térmica de las poliolefinas tiene lugar mediante un mecanismo de escisión aleatoria de los enlaces carbono-carbono de las cadenas poliméricas, lo que da lugar a una amplia gama de productos (Al-Rumaihi y cols., 2022; Chen y cols., 2023). El uso de un catalizador de craqueo adecuado puede promover la producción de una distribución de productos estrecha (Abbas-Abadi y cols., 2023; Chang, 2023; Mishra y cols., 2023), es decir, se puede modificar la selectividad del proceso hacia la producción de olefinas ligeras, fracción gasolina o diésel eligiendo un catalizador de acidez y selectividad de forma adecuadas (Dai y cols., 2022; Yang y cols., 2022). Además, el uso de un catalizador ácido puede reducir la temperatura de pirólisis (Chang, 2023; Faust y cols., 2023), siendo ésta particularmente alta para la producción de aromáticos y olefinas ligeras por medio de procesos de pirólisis térmica.

Se han propuesto una amplia variedad de catalizadores en la pirólisis de poliolefinas, empleados tanto en el reactor de pirólisis (*in situ*) como en un lecho catalítico independiente (en línea). Entre los catalizadores más utilizados destacan los catalizadores ácidos con zeolitas HZSM-5, HY, H β y HUSY (Abbas-Abadi y cols., 2023; Dai y cols., 2022; Yang y cols., 2022). Estos catalizadores promueven el craqueo por medio de mecanismos carbocatiónicos de los volátiles de pirólisis y las subsiguientes reacciones de isomerización, oligomerización-craqueo y transferencia de hidrógeno (Arabiourrutia y cols., 2020; Mishra y cols., 2023).

Las principales características de los catalizadores son la estructura porosa y la fuerza ácida, ya que estas determinan el comportamiento del catalizador en el craqueo. La estructura porosa, e incluso la forma de los poros, juegan un papel fundamental en la accesibilidad de las moléculas formadas durante la degradación de las poliolefinas a los centros ácidos del catalizador (Lopez y cols., 2017a). La influencia de la estructura porosa es especialmente notable cuando el catalizador se usa *in situ* y, por tanto, hay un contacto directo entre el polímero fundido y el catalizador. Además, la porosidad del catalizador también influye en la distribución de los productos obtenidos. Así, Manos y cols. (2000) observaron una notable relación entre la estructura porosa del catalizador y el peso molecular de los productos de craqueo, es decir, los catalizadores de gran tamaño de poro produjeron hidrocarburos de mayor peso molecular.

La acidez del catalizador es la principal responsable de la actividad de craqueo. Tanto el número de centros ácidos como su fuerza ácida pueden modificarse en zeolitas y otros aluminosilicatos (como MCM-41) variando la relación sílice/alúmina, consiguiendo un aumento de la acidez del catalizador cuando se reduce esta relación. Esto se debe a la mayor concentración de aluminio en la superficie.

1.4.3.1. Tipos de catalizadores

Hay tres tipos principales de catalizadores que se utilizan en la pirólisis de residuos plásticos: catalizadores de sílice-alúmina, FCC y zeolitas.

- Catalizadores de sílice-alúmina

Los catalizadores de sílice-alúmina son catalizadores amorfos que tienen centros ácidos de Lewis, que actúan como receptores de electrones, y sitios ácidos de Bronsted, con átomos ionizables de hidrógeno. La acidez de estos catalizadores se determina utilizando la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La acidez de estos catalizadores afecta la producción de líquido de pirólisis, así, cuanto mayor sea la acidez, menor será la producción de aceite. Sakata y cols. (1999) llevaron a cabo la pirólisis de HDPE utilizando tres tipos diferentes de catalizadores de sílice-alúmina, denominados SA-1, SA-2 y ZSM-5. Los resultados obtenidos indicaron que el catalizador SA-2, con menor acidez, produjo la máxima cantidad de aceite de pirólisis (74.3% en peso), mientras que el ZSM-5, con mayor acidez, produjo una menor cantidad de aceite (49.8% en peso), pero con una mayor producción de gases, debido a un mayor craqueo de los hidrocarburos. Por otra parte, Luo y cols. (2000) llevaron a cabo la pirólisis de PP y HDPE a 500 °C, consiguiendo una producción de aceite del 90% y 85% en peso, respectivamente. Por lo tanto, la producción de aceite de pirólisis se puede aumentar mediante el uso de catalizadores de sílice-alúmina con baja acidez y una temperatura moderada de proceso.

- Catalizadores FCC

Los catalizadores de FCC cuentan con un aglomerante formado por una matriz no zeolítica y cristales de zeolitas (Miandad y cols., 2016). Estos catalizadores se utilizan ampliamente en las refinerías para el craqueo de fracciones derivadas del petróleo, con el objetivo de obtener gasolina, diesel y otras corrientes de interés. Los catalizadores FCC utilizados comúnmente empleados en el proceso de pirólisis se conocen como catalizadores FCC desactivados, ya que proceden de las refinerías tras su ciclo de uso. Estos catalizadores se han utilizado con éxito en el proceso de pirólisis a pesar de contener algunas impurezas. Abbas-Abadi y cols. (2014) determinaron que la relación de

catalizador/polímero del 20% (en peso) era la relación óptima para maximizar la conversión de residuos de HDPE en aceite de pirólisis. Sin embargo, el aumento de la relación catalizador/polímero aumentaba la producción de gases y residuo sólido. Por otro lado, Lee y cols. (2002) llevaron a cabo la pirólisis de diferentes tipos de residuos plásticos (PS, LDPE, HDPE y PP), utilizando el catalizador FCC, donde obtuvieron una producción de aceite entre 80 y 90%. De forma general, el catalizador FCC aumenta el rendimiento de aceite en comparación con otros catalizadores (Miandad y cols., 2016).

- Catalizadores de zeolitas

Los catalizadores de zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que tienen una estructura tridimensional con cavidades y canales, cuyas características principales son la capacidad de intercambio iónico y la porosidad. Estos catalizadores tienen diferentes proporciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que determinan su acidez y por lo tanto su reactividad y su selectividad hacia ciertos productos. Atendiendo a las diferentes estructuras, tamaños de poro y propiedades ácidas, se han empleado diferentes tipos de zeolitas en la pirólisis de plásticos, siendo las zeolitas HY, H β y HZSM-5 las más comunes. Los catalizadores de zeolitas que tienen alta acidez son más activos en el proceso de craqueo, por lo que aumentan la producción de olefinas ligeras y disminuyen la formación de fracciones pesadas (Artetxe y cols., 2013). Además, el uso de estos catalizadores aumenta la producción de gases y disminuye los rendimientos de aceite de pirólisis. Así, algunos autores consiguieron que la producción de aceite fuera de alrededor del 4% (en peso) y de gases del 86% en la pirólisis catalítica de HDPE con HZSM-5 a 500 °C (Hernandez y cols., 2007a). En general, los catalizadores de zeolitas aumentan la producción de hidrocarburos ligeros, siendo la zeolita HZSM-5 adecuada cuando se desea la reutilización del catalizador, ya que muestra una velocidad de desactivación muy baja.

Todos los catalizadores mencionados anteriormente tienen diferentes características y afectan a la selectividad de los productos del proceso de pirólisis. Sin embargo, entre estos catalizadores, los de FCC y sílice-alúmina aumentan el rendimiento del aceite de pirólisis y disminuyen la fracción de gaseosa, en comparación con los catalizadores de zeolitas. Además, la posibilidad de utilizar catalizadores desechados por la industria, en lugar de nuevos, los hace más económicos (Chang, 2023; Chen y cols., 2023; Mishra y cols., 2023; Yang y cols., 2022).

1.4.3.2. Estrategias de pirólisis

El modo de contacto entre el catalizador y el plástico o sus volátiles puede afectar significativamente en el rendimiento y la eficiencia del uso del

catalizador. Así, se han empleado dos estrategias para realizar la pirólisis catalítica de poliolefinas: i) *in situ*; ii) *ex situ* o en línea (Chang, 2023; Faust y cols., 2023; Yang y cols., 2022).

Ambas estrategias tienen sus ventajas e inconvenientes y la optimización de cada proceso requiere de unos parámetros diferentes. Así, aunque el modo *in situ* es más simple y requiere menos equipamiento para llevar a cabo el proceso, el catalizador puede desactivarse rápidamente por contaminación debido al contacto directo entre éste, el plástico fundido y sus impurezas. Dado que la descontaminación del plástico es muy costosa, el modo *ex situ*, a priori, posee una mayor capacidad de industrialización. Además, el modo *ex situ* permite seleccionar dos temperaturas diferentes para el reactor térmico y catalítico, lo cual es beneficioso para una operación continua, ya que permite contrarrestar la desactivación del catalizador aumentando lentamente la temperatura del reactor catalítico para compensar la pérdida de actividad (Abbas-Abadi y cols., 2023). Por último, el contacto directo del catalizador con las largas cadenas poliméricas en el modo *in situ* dificulta que la materia prima llegue a los centros activos, mientras que en el modo de contacto *ex situ* el acceso de los productos de pirólisis térmica, a los centros activos del catalizador, presenta menos problemas.

Xue y cols. (2017) investigaron la pirólisis *in situ* y *ex situ* de PE y PP en un microreactor de pirólisis con helio e hidrógeno como gases portadores. La proporción de olefinas ligeras (C₂-C₄) obtenida en la pirólisis catalítica *ex situ* fue de alrededor del 80% en peso, mientras que en la *in situ* estaba cerca del 30%. Además, los rendimientos de coque y aromáticos fueron significativamente mayores en la operación *in situ*.

En el modo en línea, las condiciones óptimas para cada reactor deben ajustarse de manera cuidadosa (Chang, 2023; Yang y cols., 2022). Por ello, los parámetros del proceso en el reactor térmico deben optimizarse para producir productos con el menor peso molecular, pero teniendo en cuenta que se debe minimizar el contenido en metano, olefinas y compuestos cíclicos (Artetxe y cols., 2012a). Otro aspecto a tener en cuenta es que, con el tiempo aumentan los enlaces dobles y los componentes oxigenados en la estructura de los plásticos residuales. Por consiguiente, una alimentación de plástico envejecido tiene una relación H/C sensiblemente más baja que los plásticos vírgenes y, por lo tanto, es más propensa a una mayor degradación y producción de aromáticos y coque (Abbas-Abadi y cols., 2023).

1.4.3.3. Procesos de pirólisis catalítica

El uso de catalizadores en la pirólisis de plásticos conduce a distribuciones de productos muy diversas. Esto se debe a las características del catalizador (acidez, selectividad de forma o porosidad), el diseño del reactor (tiempo de residencia o velocidad de calentamiento), las condiciones de operación (temperatura, discontinuo/continuo, alimentación) y la estrategia (*in situ/ex situ*).

Mastral y cols. (2006b) estudiaron el craqueo *in situ* de HDPE sobre zeolita HZSM-5 en un reactor de lecho fluidizado, observando que la conversión completa del polímero no se logra por debajo de los 450 °C, mientras que el rendimiento de las ceras aumenta al elevar la temperatura a 550 °C. Los resultados óptimos de este estudio se obtuvieron a 500 °C, consiguiendo un rendimiento de gas del 42.5%, de propileno del 18.2%, de fracción C₅-C₇ del 36.0% y de ceras del 21.5%.

Hernández y cols. (2007a, b) estudiaron la pirólisis catalítica discontinua de HDPE sobre zeolita HZSM-5 en el rango de temperaturas de entre 500 y 800 °C. La operación a 500 °C mostró que el rendimiento de gas (hasta compuestos C₇) fue del 88.3%, siendo el de propileno y butenos del 19.5% y 25.7%, respectivamente. Estos autores también lograron un alto rendimiento de gas (83.4%) cuando utilizaban un catalizador de zeolita HUSY. Sin embargo, al usar zeolita HUSY obtuvieron un rendimiento de olefinas ligeras notablemente inferior al obtenido con el catalizador HZSM-5.

Lin y cols. (2004, 2008, 2010b) evaluaron el rendimiento de diferentes catalizadores en la pirólisis de residuos plásticos en un reactor de lecho fluidizado. La pirólisis de HDPE a 360 °C sobre zeolita HZSM-5 produjo un rendimiento de gas del 64.1 % y de fracción gasolina del 28.0%. Por otro lado, al utilizar los catalizadores MCM-41 y SAHA produjeron selectivamente 61.4% y 54.2%, respectivamente, de hidrocarburos en el rango de gasolina. En un estudio posterior, estos autores abordaron la pirólisis de una mezcla de plásticos compuesta por poliolefinas y PS (5%) a la misma temperatura, observando que los catalizadores mencionados anteriormente producían una distribución de productos similar. Por otra parte, al utilizar un catalizador USY obtuvieron una alta producción de gasolina (51.8%). Además, estos autores usaron mordenita, observando que el producto principal fue la fracción gaseosa, con un rendimiento del 57.7%, y el de gasolina del 31.6% (Huang y cols., 2010). Por último, utilizaron un catalizador FCC regenerado en la pirólisis de mezclas de poliolefinas a 390 °C obteniendo un rendimiento de hidrocarburos del rango de la gasolina del 54.8% (Lin y cols., 2010a).

Del mismo modo, Ali y cols. (2002) estudiaron el comportamiento de diferentes catalizadores en la pirólisis discontinua de HDPE en un reactor de lecho fluidizado a 450 °C. La principal fracción de producto obtenida con la zeolita HZSM-5 fue la gaseosa rica en olefinas ligeras (68.6%). Sin embargo, la fracción gasolina fue la mayoritaria, con un rendimiento ligeramente superior al 60% cuando utilizaron catalizadores USY y FCC equilibrados, siendo el rendimiento de la fracción gaseosa del orden del 35%. La sílice alúmina mostró un comportamiento intermedio, con rendimientos de gas y gasolina del 41.5% y 58%, respectivamente.

Mertinkat y cols. (1999) estudiaron la pirólisis de PE sobre un catalizador FCC a 515 °C, alcanzando rendimientos de gas del 51.8%, de aceite del 38.3% y de ceras inferior al 1 %, con un contenido de coque cercano al 10%.

Donaj y cols. (2012) utilizaron un catalizador Ziegler-Natta comercial ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$) en la pirólisis de una mezcla de poliolefinas a 650 °C. Este catalizador condujo principalmente al rendimiento de la fracción gaseosa (54.3%), siendo los rendimientos de etileno y propileno notablemente altos, 22.3% y 21.1%, respectivamente.

Serrano y cols. (2001) estudiaron la pirólisis catalítica de LDPE en un reactor de tornillo continuo empleando un catalizador MCM-41 *in situ*. La coalimentación del catalizador con el polímero permitió alcanzar la conversión total a 500 °C, siendo el producto principal la fracción líquida con una importante selectividad hacia la fracción gasolina (74.2%). Un procedimiento similar fue seguido por Koderá y cols. (2006) en la pirólisis de PP en un reactor de tornillo continuo sobre un catalizador de sílice-alúmina a temperaturas entre 500 y 700 °C. A 500 °C el rendimiento de aceite de pirólisis obtenido fue de alrededor del 75%. Sin embargo, cuando se aumentó la temperatura a 700 °C la distribución de productos se desplazó hacia la producción de gases, cuyo rendimiento superó el 90%.

Schirmer y cols. (2001) estudiaron la pirólisis catalítica en régimen discontinuo de PE en un reactor de esferas circulantes sobre zeolitas HZSM-5 y HY a 440 °C. El principal producto obtenido con ambos catalizadores fue la fracción líquida, con rendimientos del 70.4% con zeolita HY y del 62.2% con la zeolita HZSM-5. El catalizador HZSM-5 condujo a un mayor rendimiento de gas (32.0%).

Zhou y cols. (2004) estudiaron la pirólisis discontinua de PP y LDPE en un reactor de lecho fijo sobre un catalizador de zeolita HZSM-5 modificada a 430 °C. Aunque los resultados obtenidos con ambos plásticos fueron similares, el rendimiento de gas fue mayor en la pirólisis de LDPE, 49.0% frente al 38.2%

del PP, siendo la tendencia opuesta en el rendimiento de aceite, 58.8% con PP y 48.8% con LDPE.

Rehan y cols. (2017) llevaron a cabo la pirólisis de PS sobre zeolita USY en un reactor discontinuo a 600 °C, obteniendo rendimientos de gas, líquido y char del 22.6%, 50% y 27.4%, respectivamente, con un contenido de estireno del 15.8% y de benceno del 16.3%.

El reactor de spouted bed cónico se ha utilizado con diferentes catalizadores *in situ* en la pirólisis continua de poliolefinas (Olazar y cols., 2009; Elordi y cols., 2009, 2011b, 2012a,b). Así, Elordi y cols. (2009) estudiaron el craqueo de HDPE sobre zeolitas HZSM-5, HY y H β a 500 °C. El uso del catalizador de HZSM-5 produjo un rendimiento de gas del 74%, con un notable rendimiento de olefina ligera del 70%. Cuando utilizaron zeolita HY, la fracción mayoritaria obtenida fue la líquida (63%), con punto de ebullición en el rango de la gasolina. La corriente de productos obtenida con una zeolita H β estaba uniformemente distribuida entre los gases (48%) y la fracción de líquida (50%). Además, Elordi y cols. (2011b) estudiaron el efecto de la temperatura en el craqueo de HDPE sobre una zeolita HZSM-5 en el rango de 450–570 °C, determinando que la temperatura óptima era de 500 °C para superar los problemas operativos, que ocurren a temperaturas más bajas, y evitar además la formación de compuestos aromáticos a temperaturas altas. Además, la composición de poliolefinas (HDPE, LDPE y PP) alimentadas al proceso apenas mostró un efecto relevante sobre la distribución del producto de craqueo.

Olazar y cols. (2009) utilizaron un catalizador FCC equilibrado para producir selectivamente una fracción líquida en la pirólisis continua de HDPE, consiguiendo un rendimiento del 91.2% y un punto de ebullición del líquido en el rango de destilación del diésel. Sin embargo, esta fracción tenía un contenido en compuestos aromáticos bastante elevado.

Miskolczi y cols. (2006) analizaron la pirólisis de HDPE en un reactor de lecho fijo a 430 °C sobre un catalizador de zeolita HZSM-5, obteniendo rendimientos de gas de sólo el 12%, es decir, inferior a las reportadas utilizando el mismo catalizador en reactores de lecho fluidizado y de spouted bed cónico (Ali y cols., 2002; Lin y Yang, 2008; Huang y cols., 2010; Elordi y cols., 2009, 2011b). Así, la principal fracción obtenida fue la líquida, cuyo rendimiento fue del 82%. La misma tendencia se observó en los experimentos realizados con un catalizador de FCC equilibrado, consiguiendo rendimientos de gas del 6% y de aceite del 82%.

Aguado y cols. (2007) llevaron a cabo la pirólisis en un equipo compuesto por dos reactores de lecho fijo, tanto para la etapa térmica como para la catalítica,

operando en régimen discontinuo a 475 °C. El uso de zeolita HZSM-5 dio lugar a un rendimiento de gas del 74.3%, mientras que este valor disminuyó al 54.3% cuando se usó un catalizador MCM-41. Sin embargo, el rendimiento de aceite fue aproximadamente dos veces mayor con el catalizador MCM-41. Achilias y cols. (2007) utilizaron un dispositivo experimental similar en la pirólisis de diferentes poliolefinas sobre catalizador FCC a 450 °C, observando diferencias significativas entre los diferentes plásticos estudiados. La distribución de productos obtenida en la pirólisis de HDPE y LDPE se caracterizan por el alto rendimiento de residuo sólido, superior al 50%, siendo el rendimiento de gas despreciable y el de la fracción líquida en torno al 40%.

Uemichi y cols. (1999) desarrollaron un proceso continuo de dos etapas, basado en un reactor tubular de flujo descendente para la etapa de pirólisis y un reactor de lecho fijo para el craqueo catalítico en línea. Estos autores propusieron una estrategia basada en el uso de dos catalizadores diferentes en serie, el primero era uno de sílice-alúmina y el segundo de zeolita HZSM-5. El principal objetivo de esta estrategia radicaba en utilizar el primer catalizador para el craqueo primario de las moléculas voluminosas (tales como ceras) formadas en la degradación del polímero, para evitar limitaciones estéricas en los microporos de la zeolita HZSM-5. Además, estos autores produjeron selectivamente hidrocarburos aromáticos utilizando un catalizador de H-galosita. De esta manera, reportaron una importante selectividad hacia la producción de fracción BTX a 525 °C, con un rendimiento del 60.5%, siendo el rendimiento total de aceite del 70%, mientras que el de los gases fue del 29.8%. Estos autores también estudiaron el efecto de usar un catalizador de zeolita HZSM-5, logrando un aumento en el rendimiento de gas hasta el 56.1% y una disminución en la fracción líquida al 43.3%, con un contenido aromático mucho menor.

Artexe y cols. (2012a,2013) estudiaron el craqueo de volátiles de pirólisis de HDPE, obtenidos en un reactor de spouted bed cónico, en un segundo reactor de lecho fijo conectado en línea. Utilizando un catalizador de zeolita HZSM-5 y operando a 500 °C en la etapa de pirólisis y a 550 °C en el craqueo catalítico, obtuvieron un rendimiento máximo de olefinas ligeras (C₂-C₄) del 63%, siendo notablemente alto el de propileno (superior al 35%).

Vasile y cols. (2001) combinaron la pirólisis continua en un reactor de tornillo con el craqueo catalítico de los volátiles en un reactor de lecho fijo sobre catalizador HZSM-5, realizando la primera etapa térmica a 450 °C y la segunda catalítica a 480 °C. Con esta configuración obtuvieron como producto principal la fracción líquida, cuyo rendimiento fue del 48.3%, siendo el de la fracción gaseosa del 28.7%. Además, estos autores observaron una formación significativa de coque en el reactor catalítico.

Zhang y cols. (2015, 2017) propusieron un sistema de reacción basado en una combinación de pirólisis en un horno de microondas seguida de un craqueo catalítico en línea sobre zeolita HZSM-5 en un reactor de lecho fijo. Operando en la etapa térmica a 420 °C y a 375 °C en el reactor catalítico, reportaron un rendimiento máximo de gas del 75.6%, con una fracción líquida del 22.2% (Zhang y cols., 2015). En un estudio posterior, los mismos autores utilizaron un catalizador de zeolita HZSM-5 modificada con Ni para producir combustibles para aviones (Zhang y cols., 2017). El aceite producido operando a 350 °C en la etapa de pirólisis y a 375 °C en la etapa de craqueo catalítico se sometió a un proceso posterior de hidrogenación para mejorar su composición.

En conclusión, el uso de catalizadores en la pirólisis de residuos plásticos mejora la distribución de los productos obtenidos y, además, permite asegurar una alta selectividad hacia productos de alto valor añadido. Aparte de las condiciones de pirólisis, las propiedades del catalizador, especialmente la acidez y la estructura de porosa, juegan un papel importante en la distribución del producto obtenido (Figura 1.19).

Así, el catalizador HZSM-5 ha sido considerado como el más adecuado para la producción de gases C₁-C₄ con un alto contenido de olefinas ligeras (Al-Rumaihi y cols., 2022; Mishra y cols., 2023; Yang y cols., 2022). Además, con este catalizador la fracción líquida producida está mayoritariamente dentro del intervalo de puntos de ebullición de la gasolina, y el contenido de compuestos aromáticos es bajo. Una ventaja adicional de este catalizador radica en su excelente comportamiento frente a la desactivación (Lopez y cols., 2017a), debido a su severa selectividad de forma que minimiza la deposición de coque al obstaculizar estéricamente la evolución y condensación de los precursores hacia estructuras poliaromáticas (Abbas-Abadi y cols., 2023). Aunque la zeolita HZSM-5 es probablemente el catalizador más utilizado en el craqueo de residuos plásticos debido a sus interesantes características, las zeolitas HY y HUSY también se han utilizado ampliamente. El mayor tamaño de poro de las zeolitas HY y HUSY, en comparación con la HZSM-5, favorece la producción selectiva de la fracción líquida (Dai y cols., 2022; Yang y cols., 2022). Sin embargo, los poros grandes, y especialmente las redes entre canales, promueven la condensación de los precursores del coque y una desactivación más rápida de estos catalizadores (Castano y cols., 2011; Ibanez y cols., 2014). Por último, la zeolita H β se caracteriza por una estructura porosa intermedia entre las de las zeolitas HZSM-5 y HY. Aunque este catalizador ha sido escasamente utilizado para el craqueo de poliolefinas, los resultados en la literatura permiten concluir que produce una mezcla de gases ricos en olefinas y una fracción líquida ligera (Dai y cols., 2022; Mishra y cols., 2023).

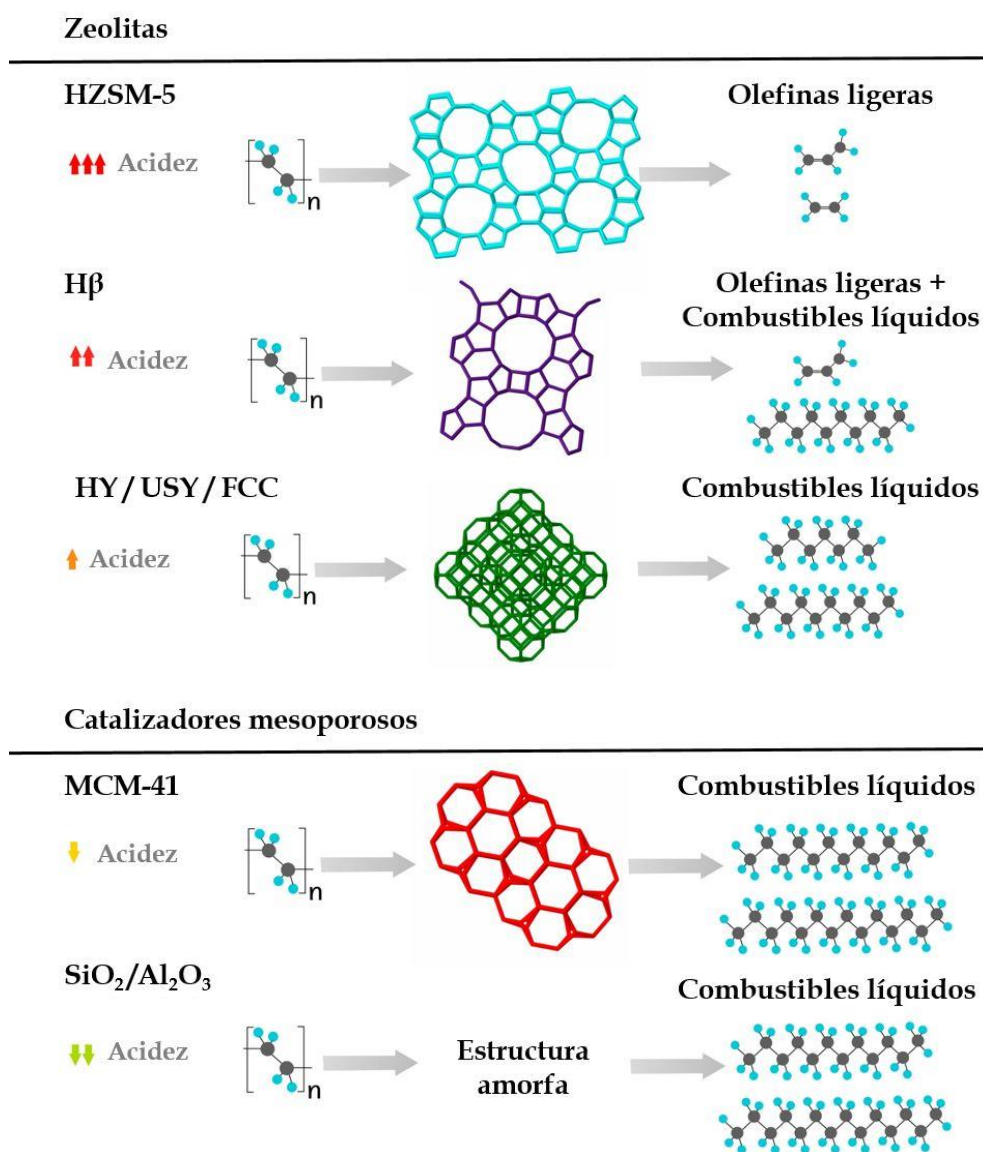


Figura 1.19. Principales productos obtenidos en la pirólisis catalítica de poliolefinas sobre diferentes catalizadores ácidos (Lopez y cols., 2017a).

Entre los aluminosilicatos mesoporosos, el desempeño del catalizador MCM-41 ha sido estudiado por varios autores en la pirólisis de poliolefinas. Su estructura mesoporosa uniforme, junto con su adecuada acidez (más débil que las zeolitas), hacen de este catalizador una alternativa adecuada para la

producción selectiva de aceite de pirólisis (Al-Rumaihi y cols., 2022; Yang y cols., 2022). Los catalizadores de sílice-alúmina tienen una estructura meso y macroporosa no cristalina y, aunque tienen una actividad menor que las zeolitas, son una alternativa interesante desde el punto de vista económico (Dai y cols., 2022; Lopez y cols., 2017a).

El catalizador de FCC equilibrado desechado de refinería es de gran interés por ser económico y suficientemente activo para el craqueo plásticos residuales. Este catalizador conduce por lo general a un alto rendimiento de la fracción líquida, principalmente en el rango de la gasolina, con una fracción gaseosa rica en olefinas ligeras (Abbas-Abadi y cols., 2023; Chen y cols., 2023; Mishra y cols., 2023). Así, el interés práctico y ambiental de este catalizador, contribuye a la reutilización de un residuo, lo que ha motivado su selección para el desarrollo de esta Tesis.

2

EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

2.1.1. Alimentaciones

Los plásticos utilizados para llevar a cabo los diferentes experimentos han sido el polietileno de alta y baja densidad (HDPE y LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietilentereftalato (PET) y polimetilmetacrilato (PMMA). HDPE, LDPE, PP y PS han sido suministrados por Dow Chemical (Tarragona), el PET por Artenius PET Brand Seda Group (Barcelona) y el PMMA por Altuglas International Arkema Group.

Todos los plásticos se han alimentado directamente en el reactor en forma de pellets (4 mm), ya que no era necesario reducir su tamaño antes de usarlos en el reactor de spouted bed cónico (CSBR). Las propiedades principales de estos plásticos se muestran en la Tabla 2.1. Lamentablemente, el proveedor del PMMA no proporcionó su composición detallada.

Tabla 2.1. Propiedades de los materiales plásticos utilizados.

Propiedades	HDPE	LDPE	PP	PS	PET	PMMA
Peso molecular (kg mol^{-1})	46.2	92.2	50-90	311.6	25-30	120
Polidispersidad	2.89	5.13	2.00	2.39	2.00	n.p
Potencia calorífica (MJ kg^{-1})	43	43	44	40	24	n.p
Análisis elemental (% masa)						
Carbono	85.7	85.7	85.7	92.3	62.5	60.0
Hidrógeno	14.3	14.3	14.3	7.70	4.20	8.00
Oxígeno	-	-	-	-	33.3	32.0

n.p: no proporcionado.

La potencia calorífica superior ha sido determinada por calorimetría diferencial de barrido (*Setaram TG-DSC 111*).

2.1.2. Catalizador

Se ha utilizado el catalizador usado en la unidad FCC de la Refinería de *Petronor* (Somorrostro, Vizcaya), el cual fue recogido en la purga a la salida de dicha unidad. Este catalizador tiene en torno a un 16% de zeolita HY, así como trazas de Cu, Ni, V, Sb, Fe, Na, Re_2O_3 y P_2O_5 .

Este catalizador ha sido tamizado con objeto de obtener una fracción dentro del intervalo de 90-150 μm para su utilización en el reactor CSBR con fuente confinada.

En la Tabla 2.2 se muestran las propiedades más importantes del catalizador, como el valor de la superficie específica BET (S_{BET}), el área de microporos, el volumen de poros y microporos (según el método BJH), el diámetro medio de poros y la acidez.

Tabla 2.2. Propiedades del catalizador FCC usado.

Propiedades	Valor
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	97.0
$S_{\text{microporos}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	81.0
V_{poros} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.12
$V_{\text{microporos}}$	0.036
d_{poros} (\AA)	230
Acidez ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	37.0

2.2. PLANTA PILOTO

El esquema general de la planta piloto utilizada se muestra en la Figura 2.1. El Sistema de reacción consiste en un reactor de spouted bed con geometría cónica (CSBR) el cual está provisto de un confinador de fuente y un tubo central no poroso, lo que permite ampliar el rango de operación y mejorar su comportamiento hidrodinámico.

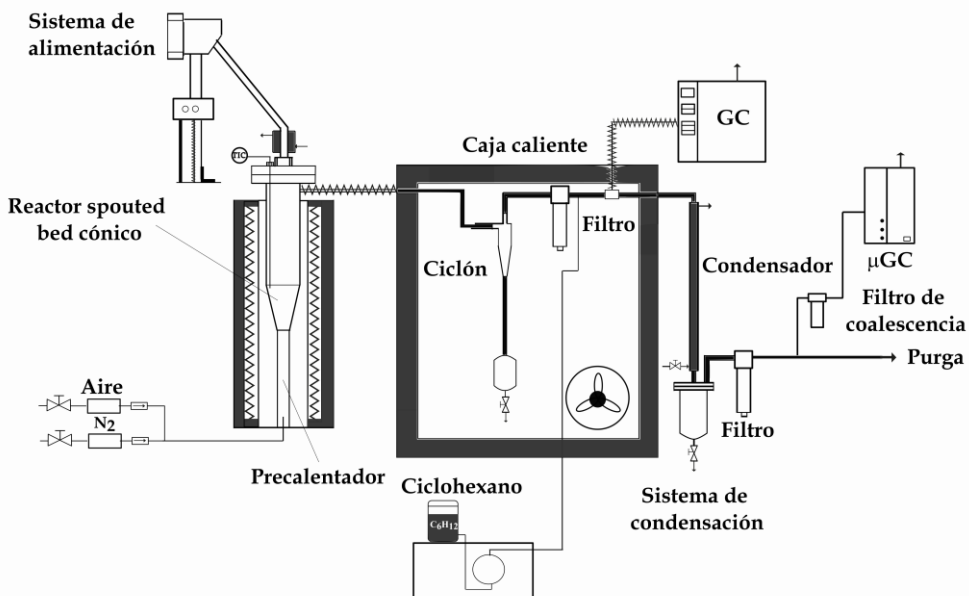


Figura 2.1. Esquema de la planta piloto.

El diseño de la planta está basado en la experiencia previa del grupo de investigación en estudios de fluidodinámica (Olazar y cols., 1992, 1993b,d, 1994a,b) y el diseño y uso de otros sistemas de reacción, equipados con un reactor spouted bed, en la pirólisis y gasificación de biomasa (Aguado, 1999; Amutio, 2011; Erkiaga, 2014; Cortazar, 2022), pirólisis de neumáticos (Velez, 2004; Arabiourrutia, 2007; Lopez, 2008), pirólisis y gasificación de plásticos (Gaisan, 2002; Elordi, 2010; Artetxe, 2012; Erkiaga, 2014), pirólisis y reformado en línea de plásticos (Barbarias, 2015), y pirólisis y reformado en línea de biomasa (Arregi, 2017; Santamaria, 2019; Fernández, 2022).

La planta tiene los siguientes componentes: i) sistema de alimentación de sólidos; ii) sistema de alimentación de gases; iii) sistema de alimentación líquidos; iv) precalentador de gases; v) equipo de reacción, y; vi) sistema de análisis de gases.

Se ha dispuesto un medidor de presión para detectar el posible aumento de la pérdida de carga por obturación de los filtros, lo cual indica el momento adecuado para su sustitución. Además, el reactor de spouted bed cuenta con un medidor de presión diferencial para monitorizar la pérdida carga del lecho y detectar algún problema de defluidización. A continuación, se describe cada uno de estos componentes.

2.2.1. Sistema de alimentación de sólidos

El Sistema de alimentación de plásticos (Figura 2.2) consiste en un cilindro de dosificación, cuyo diámetro interno es de 3 cm, y está provisto de un pistón con 60 cm de carrera, el cual empuja los sólidos hacia la parte superior por medio de un actuador eléctrico. Con el objetivo de facilitar la dosificación de los diferentes materiales, el alimentador dispone de un vibrador que es accionado mediante un interruptor situado en la unidad de control.

El plástico se carga en el alimentador por medio de un conducto situado en la parte superior del mismo. Al ascender el pistón, el plástico se introduce al reactor por un cabezal de rebose a través de un tubo de 3/4". Este tubo está refrigerado en contracorriente con agua de red, con objeto de evitar la fusión del plástico antes de su entrada al reactor. Además, el sistema está conectado a un tubo de 1/8" a través del cual se introduce un pequeño caudal de gas inerte (N_2), que facilita el flujo de sólido hacia el interior del reactor y evita la entrada desde el reactor y posterior condensación de los volátiles dentro del sistema de alimentación.

La velocidad de ascensión del pistón está regulada por un controlador *Toho TTM-204*, programado en fábrica para funcionar en un intervalo de velocidad entre 0 y 100, donde el valor de 100 corresponde una velocidad máxima de ascensión de 80 mm min^{-1} , cuyo caudal de plástico puede llegar a un máximo de 7 g min^{-1} .

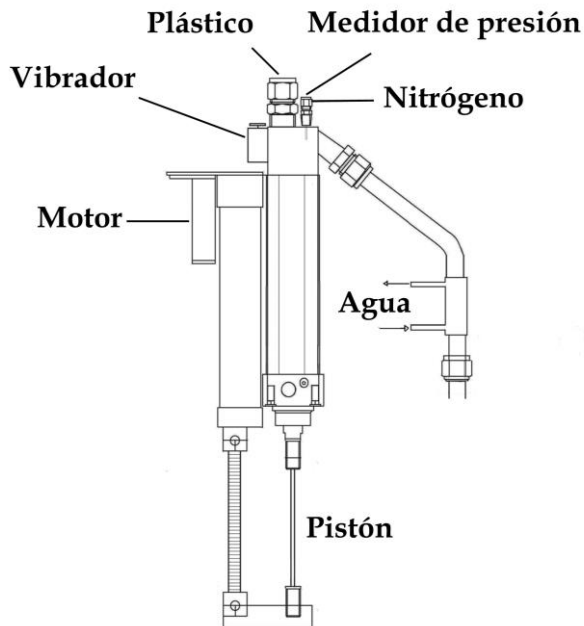


Figura 2.2. Sistema de alimentación de plásticos.

2.2.2. Sistema de alimentación de gases

Por la parte inferior del reactor de pirólisis se alimentan N_2 y aire. Para ello, cada línea de gas dispone de una válvula manual (*HOKE*) y un controlador de flujo másico (*Bronkhorst High-Tech*) para regular el caudal. El controlador de N_2 proporciona un caudal máximo de 30 L min^{-1} y el de aire de 15 L min^{-1} . Además de esto, el sistema dispone de válvulas antirretorno (*HOKE*), después de los controladores de flujo, para evitar la circulación en sentido inverso de la línea. Las dos líneas de gases se unen para alimentar una única corriente gaseosa al reactor.

2.2.3. Sistema de alimentación de líquidos

Con el fin de facilitar el cierre del balance de materia, se introduce ciclohexano como compuesto de referencia en la corriente de salida. Hay que destacar que este compuesto se ha elegido porque no se forma en la degradación de plásticos. Para dosificar el ciclohexano, se ha instalado una bomba de dosificación de líquidos de la marca *Harvard Apparatus*. Este dispositivo

consiste en una bomba de jeringa cuyo caudal máximo puede llegar a los 88.3 mL min⁻¹.

2.2.4. Precalentador de gases

El precalentador de gases consiste en una carcasa cilíndrica de acero inoxidable de 30 mm de diámetro y longitud de 500 mm, cuyo exterior está calentado por una resistencia de 1500 W. El precalentador dispone de un termostato controlador, con el objetivo de limitar la temperatura de calentamiento y, así, evitar el deterioro de la resistencia.

2.2.5. Sistema de reacción

El sistema de reacción consiste en un reactor spouted bed de geometría cónica provisto con un sistema de confinamiento de la fuente y un tubo central no poroso. El reactor está situado en el interior de un horno, que consiste en una carcasa de acero inoxidable, cuya pared está rellena de fibra cerámica. El horno es de 34 cm de longitud y 1250 W de potencia, el cual proporciona el calor suficiente para mantener la temperatura de reacción determinada.

Debido a que muchas de las aplicaciones de los reactores de spouted bed (pirólisis de biomasa, plásticos y neumáticos, secado de partículas finas, etc.) implican el manejo de mezclas de partículas gruesas y finas, o con distribuciones de tamaño de partículas muy amplias, se requiere trabajar con velocidades de gas altas, lo que produce el arrastre de partículas finas. Para superar este inconveniente, se desarrolló el confinador de la fuente. El confinador consiste en un tubo soldado a la tapa del reactor, cuyo extremo inferior está cerca de la superficie del lecho y confina los gases producidos en la pirólisis de plásticos, obligándolos a describir una trayectoria ascendente por la zona central de la fuente y descendente por la periferia.

Las dimensiones principales del reactor, del tubo central y del confinador de la fuente se muestran en la Figura 2.3 y son las siguientes: altura total del reactor, H_T , es de 340 mm; altura de la sección cónica, H_C , es 200 mm; el ángulo de la zona cónica, γ , 28°. El diámetro de la sección cilíndrica, D_C , es 123 mm, el diámetro de la base, D_i , 20 mm y el diámetro de entrada del gas, D_0 , 10 mm. El tubo central tiene 82 mm de longitud total, 10 mm de diámetro y la altura de la zona inferior de incorporación de los sólidos al spout es de 25 mm. El confinador de la fuente es un tubo de 80 mm de diámetro. Estas dimensiones se establecieron en base al conocimiento previo de nuestro grupo de investigación sobre la dinámica del fluido en el reactor de spouted bed cónico

para diferentes materiales (Olazar y cols., 1992,1993a,b; San José 1993, 1995; Altzibar y cols., 2017; Lopez y cols., 2017b; Pablos y cols., 2018; Estiati y cols., 2019).

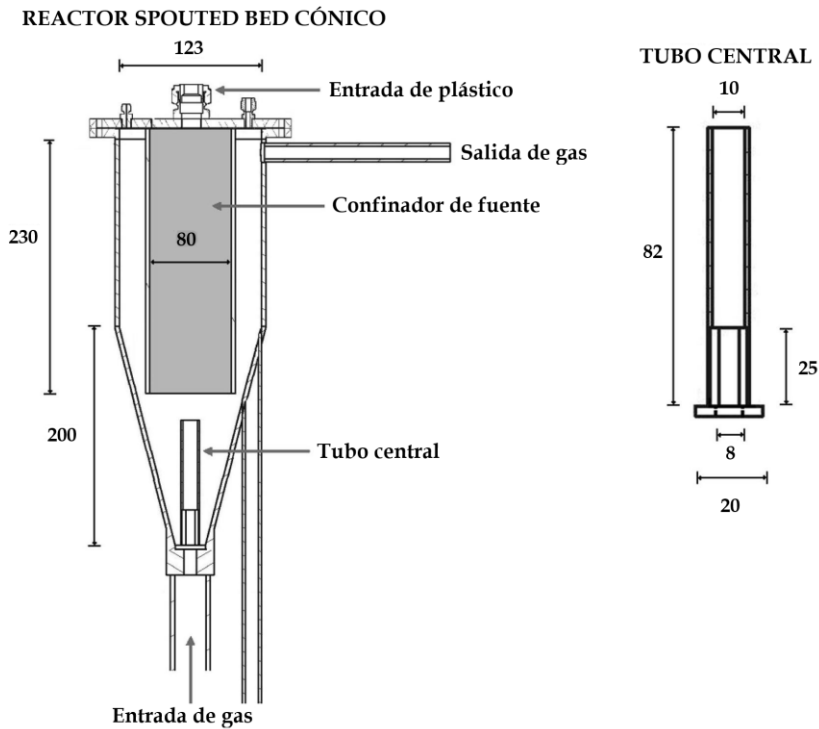


Figura 2.3. Esquema del reactor de spouted bed cónico y del tubo central, con sus principales dimensiones en mm.

Además de lo anterior, en la parte superior del reactor hay cuatro entradas: una para el tubo de alimentación de sólidos de 3/4"; otra para instalar una mirilla o tapón de 3/4"; otra para un manómetro de 1/4", mediante el cual se mide la presión del reactor en la parte superior; y otra de 1/8" donde se instala un termopar, que se extiende hasta la mitad de la zona cónica, para controlar la temperatura del lecho.

2.2.6. Sistema de separación

La planta piloto posee diferentes sistemas de separación. En primer lugar, los volátiles generados en la pirólisis circulan a través de un ciclón de alta eficiencia, con el objetivo de retener y eliminar las posibles partículas

arrastradas del lecho. La corriente gaseosa entra en este ciclón por un lateral y lo abandona por la parte superior. A continuación, esta corriente circula a través de un filtro de acero sinterizado ($40\ \mu\text{m}$) para retener los finos elutriados del catalizador. Después, esta corriente pasa a una 'T', donde se desvía una muestra al cromatógrafo de gases para su análisis. Para evitar la condensación de los productos pesados de la pirólisis, tanto el ciclón como el filtro están situados dentro de un horno de convección forzada, a $300\ ^\circ\text{C}$. Este horno es una caja de acero inoxidable, cuyas paredes están rellenas de fibra creámica, de dimensiones $790 \times 595 \times 280\ \text{mm}$.

Posteriormente, la corriente restante se conduce a un sistema de separación líquido-gas (L-G), que está provisto de un condensador y un filtro de coalescencia. El condensador consiste en dos tubos coaxiales, donde los volátiles circulan por el tubo interno, mientras que por el externo circula agua a temperatura ambiente. El condensador está unido a un depósito de $300\ \text{mL}$, el cual tiene en su interior un tubo agujereado y agua, para retener y evacuar los productos líquidos pesados y las posibles ceras formadas en la reacción. Por último, la corriente gaseosa se dirige a un filtro de coalescencia (SMC) para retener las microgotas (neblinas).

2.3. CONDICIONES DE OPERACIÓN

2.3.1. Pirólisis de plásticos

En esta Tesis la pirólisis de los diferentes plásticos se ha realizado utilizando nitrógeno como agente fluidizante, ya que se requiere de un gas inerte para poder analizar la corriente de salida. En el caso de los experimentos realizados en condiciones oxidativas, el nitrógeno fue reemplazado parcialmente por el caudal de aire necesario.

En cada experimento es necesario fijar los siguientes parámetros de operación: temperatura, masa de arena y/o catalizador, caudal y tipo de plástico a alimentar, caudal de gas inerte/aire, tiempo para el análisis de los productos volátiles.

Además, debido a la naturaleza pegajosa del plástico fundido, fue necesario un estudio fluidodinámico previo para determinar la temperatura y el caudal de gas, con el objetivo de conseguir un régimen de fluidización adecuado, evitando la aglomeración de las partículas de arena y catalizador con el polímero fundido y la posterior defluidización del lecho. Por ello, tras realizar el estudio fluidodinámico se ha establecido un caudal de 10 L min⁻¹ de nitrógeno, que corresponde a una velocidad de 4 veces la velocidad mínima de spouted bed (u_{ms}), con 150 g de arena de sílice de diámetro en el intervalo de 0.20-0.30 mm para el caso base. Bajo estas condiciones, se logra un movimiento vigoroso del lecho, con un desarrollo vertical de la fuente que alcanza la parte superior del sistema de confinamiento.

Para el estudio de la influencia de las condiciones de operación en la pirólisis rápida de HDPE, las variables analizadas han sido el tiempo espacial y la temperatura de reacción. Para estudiar el efecto del tiempo espacial, se realizaron experimentos alimentando 1 g min⁻¹ del plástico de forma continua, con el reactor a 550 °C, un lecho de arena (0.2-0.3 mm) y catalizador (90 -150 μm), siendo la cantidad total de sólido en el lecho de 150 g, y las cantidades de catalizador 7, 15, 30 y 45 g, correspondientes a valores de tiempo espacial de 7, 15, 30 y 45 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹, respectivamente. Por otro lado, para analizar el efecto de la temperatura se utilizó un tiempo espacial de 15 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹ y la temperatura de reacción fue de 475, 500, 550 y 600 °C.

Además, los ensayos se repitieron al menos cinco veces para asegurar la reproducibilidad del proceso. Con la media de estas medidas se calculó el error, determinando que este se encontraba alrededor del 5%. Este margen de

error se ha incorporado en los principales resultados experimentales de los Capítulos 4, 5 y 6.

En los ensayos encaminados a determinar las condiciones adecuadas de trabajo y evitar los problemas de defluidización, abordados en el Capítulo 3, todos los ensayos se realizaron alimentando los diferentes plásticos durante 10 minutos. Así, se ha comprobado que este tiempo es suficiente para garantizar el buen funcionamiento en las condiciones estudiadas. Una vez finalizada la prueba, se sustituye la corriente de nitrógeno por aire para quemar el material polimérico remanente en el lecho, y regenerar el catalizador en las reacciones catalíticas, y así proceder con el siguiente experimento.

2.3.2. Pirólisis oxidativa

Para llevar a cabo los experimentos de la pirólisis oxidativa se alimentó 1 g min^{-1} de HDPE y se utilizó un lecho de 135 g de arena (0.2–0.3 mm) y 15 g de catalizador FCC (90 –150 μm), que corresponde a un tiempo espacial de 15 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$. Además, se seleccionó la temperatura de 550 °C. Bajo estas condiciones se asegura la conversión completa de las ceras a hidrocarburos en el rango $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, lo cual fue determinado en el estudio paramétrico de la pirólisis en condiciones inertes.

Por otro lado, se determinaron las relaciones de equivalencia (ER) para llevar a cabo el análisis del efecto de adición de oxígeno en la pirólisis. En esta Tesis se tomaron los valores de ER de 0.0, 0.1 y 0.2.

Con objeto de poder comparar los resultados, se utilizó el mismo caudal total de gas (6.5 L min^{-1} , correspondiente a 4 veces el caudal mínimo de spouting) en todas las pruebas. Ahora bien, con objeto de trabajar en condiciones oxidativas el nitrógeno se reemplazó parcialmente por aire en la cantidad necesaria para cada valor de ER estudiado.

En este caso, los ensayos también tuvieron una duración de 10 minutos y se repitieron al menos cinco veces para asegurar su reproducibilidad.

2.3.3. Desactivación del catalizador

Con el objetivo de analizar la desactivación del catalizador, tanto en la pirólisis en condiciones inertes como oxidativas, se realizaron reacciones de 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos. Tras cada reacción, se extrajo una muestra del lecho del reactor y se tamizó para separar las partículas del catalizador y de la arena. Posteriormente estas muestras de catalizador se analizaron mediante

diferentes técnicas de caracterización, que se explicarán en detalle dentro del apartado 2.5.

2.4. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

2.4.1. Análisis de los productos volátiles

El análisis de los productos se ha realizado en línea, utilizando un cromatógrafo de gases para la corriente de productos volátiles completa y un microcromatógrafo para los gases permanentes. Una muestra de la corriente de salida del reactor de pirólisis (previa a la condensación) se ha enviado al cromatógrafo de gases mediante una línea termostatazada a 230 °C, impulsada por una bomba de succión conectada al venteo del cromatógrafo. Se introduce ciclohexano como patrón externo (0.05 mL min^{-1}) en la corriente de salida del reactor para realizar la cuantificación de los productos. Por otro lado, el análisis de los gases permanentes se realiza después del sistema de condensación del líquido (enfriado con agua de red) y un sistema de filtrado (filtro de coalescencia). En cada reacción, y trabajando bajo condiciones de estado estacionario, se ha repetido el muestreo, con el objetivo de garantizar la reproducibilidad de los ensayos.

2.4.1.1. Cromatografía de gases volátiles

El cromatógrafo de gases *GC Agilent 6890* está equipado con una válvula de muestreo, un inyector, una columna y un detector de ionización de llama (FID).

En la Figura 2.4 se muestra un esquema de la válvula de muestreo del cromatógrafo. En la posición "off" la muestra circula por el *loop* impulsado por una bomba de succión conectada al venteo. El H_2 que actúa como gas portador circula a través de la columna llegando finalmente al detector. La válvula de muestreo gira por medio de un actuador neumático, pasando a la posición "on" con la consiguiente inversión de flujos. En esta posición, el H_2 circula a través del *loop*, de forma que su contenido se envía al inyector. En el inyector de tipo *split/splitless* es donde una pequeña parte de la muestra es inyectada en la columna y el resto se envía al venteo.

La columna utilizada ha sido una HP Pona, de 50 m de longitud, 0.2 mm de diámetro interno y $0.5 \mu\text{m}$ de espesor. El programa de temperatura usado en el horno del cromatógrafo se muestra en la Figura 2.5, que consiste en: 4.5 min a 45 °C para obtener una buena separación entre los hidrocarburos ligeros, una secuencia de 15 °C min^{-1} hasta 305 °C y 5.5 min a esta temperatura para que todos los compuestos sean arrastrados de la columna.

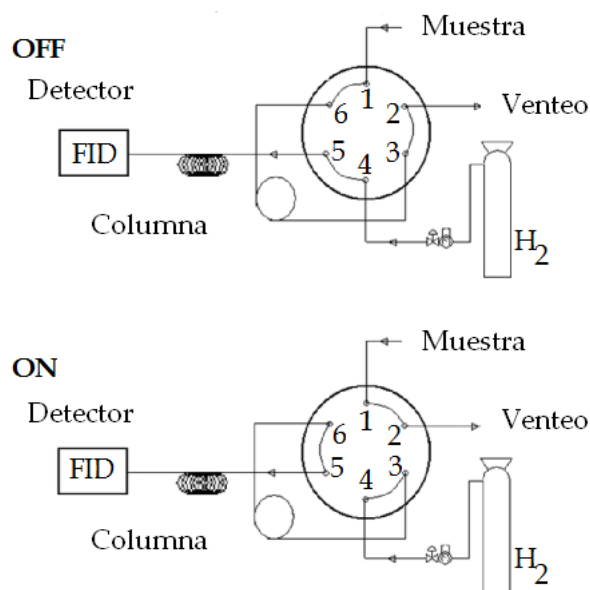


Figura 2.4. Sistema de muestreo del cromatógrafo GC Agilent 6890.

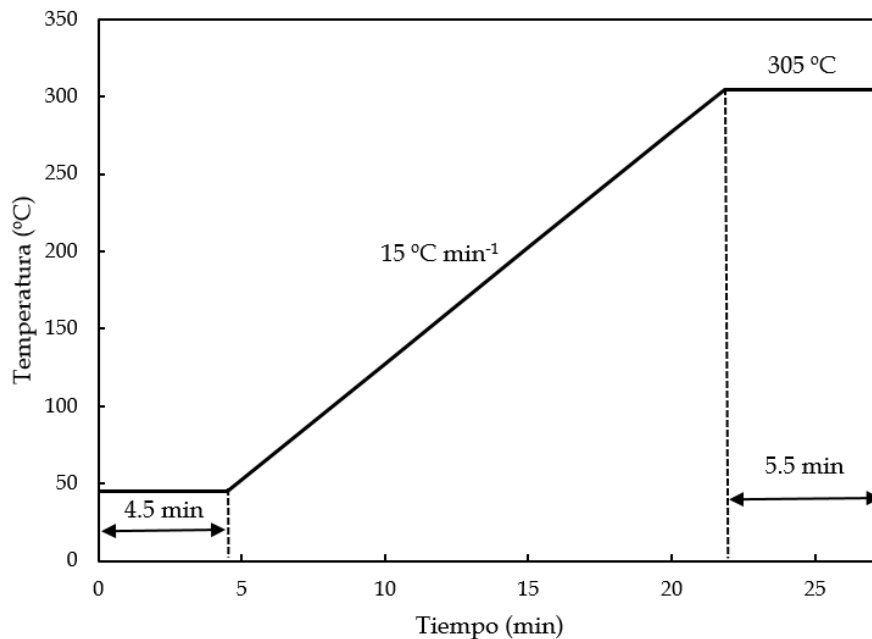


Figura 2.5. Programa de temperatura del horno del cromatógrafo GC Agilent 6890.

El cromatógrafo HP 6890 está equipado con un detector FID, el cual proporciona una relación área/masa proporcional para hidrocarburos (Kállai y cols., 2001) por lo que el factor de los hidrocarburos se considera la unidad.

En la Figura 2.6 se muestra un ejemplo del cromatograma de la corriente volátil, producto de la pirólisis catalítica de HDPE a 550 °C con catalizador FCC y tiempo espacial de 15 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹.

Como se puede observar en Figura 2.6, la fracción gaseosa C₁-C₄ aparece alrededor del minuto 3. Posteriormente, aparece la fracción C₅-C₁₁, hasta el minuto 10.5 aproximadamente. Por último, la fracción C₁₂-C₁₈ aparece del minuto 10.5 al 16. La fracción C₁₉₊ se calcula por diferencia mediante el cierre del balance con el ciclohexano, el cual actúa como patrón, tal y como se mencionó anteriormente.

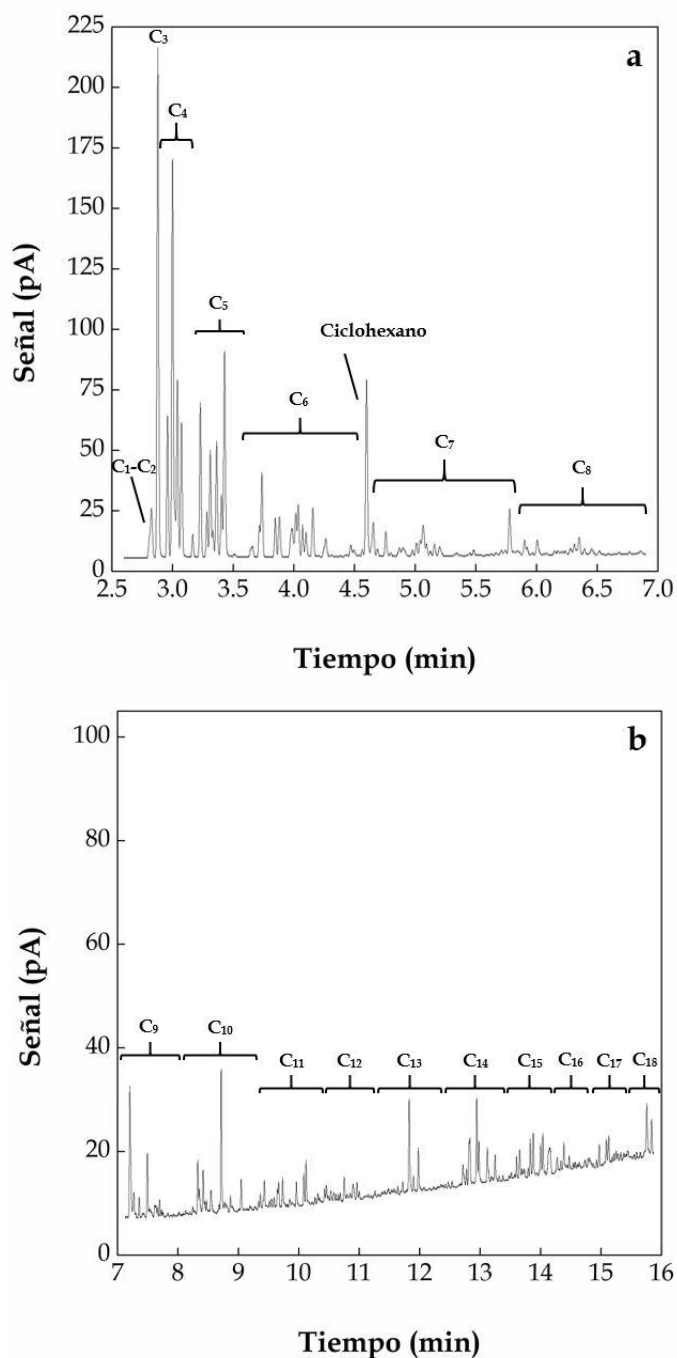


Figura 2.6. Cromatograma de la fracción de productos volátiles de la pirólisis a 550 °C, tiempo espacial de 15 g_{cat} min g_{HIDPE}⁻¹. a) hasta tiempo de retención 7 min y b) de 7 a 16 min.

2.4.1.2. Cromatografía de gases permanentes

El cromatógrafo de gases G.A.S. *Compact GC^{4.0}* ha sido utilizado para determinar las concentraciones de H₂, CH₄, CO y CO₂, así como para la determinación de la relación metano/etano/etileno y propano/propileno, ya que estos compuestos aparecen solapados en el GC en dos picos, tal como se muestra en la Figura 2.6. El análisis de los gases permanentes se ha realizado una vez condensado todo el líquido. Este cromatógrafo está provisto de dos tipos de detectores (FID y detector de conductividad térmica (TCD)) y cuatro tipos de columnas (MXT-Q Bond, MXT-Msieve 5A, RT-Q-Bond y Rtx-1), que permiten analizar en detalle la corriente de producto obtenida:

- *Canal analítico 1*: Provisto de dos columnas capilares Rtx-1 (3 x 0.25 mm y 12 x 0.25 mm) y detector FID. Este canal está configurado para el análisis de los hidrocarburos C₁-C₄, incluyendo los isómeros de butenos.
- *Canal analítico 2*: Constituido por dos columnas capilares Rt-Q-Bond (3 x 0.32 mm y 10 x 0.32 mm) y detector micro TCD. En este canal se analizan el CH₄, CO₂, etileno, etano, propileno y propano.
- *Canal analítico 3*: Provisto de una columna capilar Rt-Q-Bond (5 x 0.53 mm), seguida de una columna tipo tamiz molecular, Molecular Sieve 5A (10 x 0.53 mm), y detector micro TCD. Este canal está configurado para el análisis de H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO.

En la Tabla 2.3 se indican las condiciones del método de análisis del cromatógrafo utilizadas y en la Tabla 2.4 se muestran los factores de corrección aplicados a cada compuesto identificado en el cromatógrafo de gases G.A.S. *Compact GC^{4.0}*, necesarios para llevar a cabo la determinación de la fracción másica en función del área de cada pico.

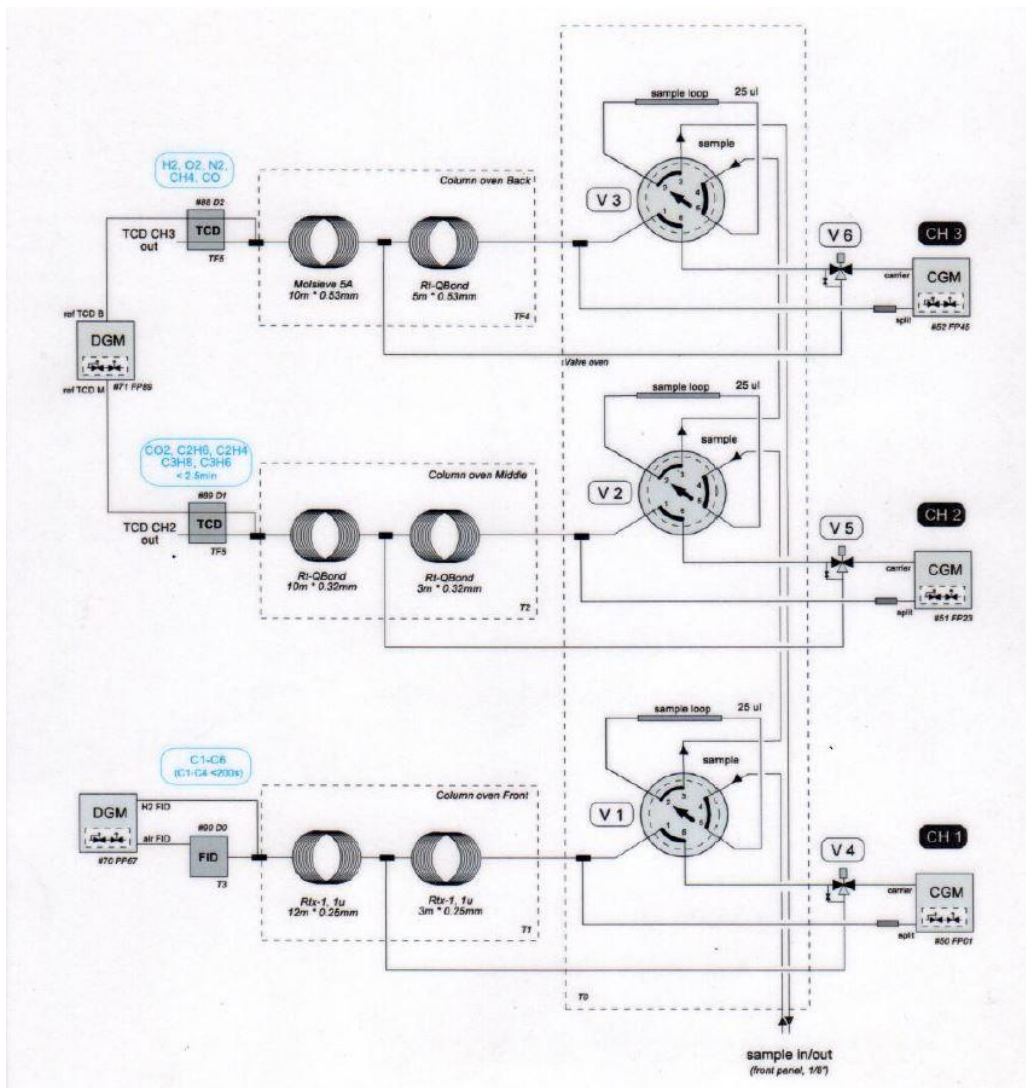


Figura 2.7. Sistema de muestreo del cromatógrafo G.A.S. Compact GC^{4.0}.

Tabla 2.3. Condiciones del método de análisis del cromatógrafo G.A.S. Compact GC^{4.0}.

Parámetro	Rtx-1	LDPE	PP
Temperatura columna (°C)	45	50	70
Temperatura inyector (°C)	70	70	70
Presión (kPa)	40	90	35
Tiempo de inyección (ms)	50	25	25
Tiempo de análisis (s)	240	240	240

Tabla 2.4. Factores de respuesta en el cromatógrafo G.A.S. Compact GC^{4.0} para los compuestos identificados.

Parámetro	FID	TCD1	TCD2
Hidrógeno	-	-	1220
Metano	-	26	28
Monóxido de carbono	-	-	26
Dióxido de carbono	-	23	-
Etileno	-	21	-
Etano	-	20	-
Propileno	-	18	-
Propano	-	18	-
Butanos	0.11	-	-
Butenos	0.12	-	-

2.4.2. Análisis de los componentes de la fracción líquida

La identificación de los componentes de la fracción líquida recogida en el sistema de condensación, se ha llevado a cabo en un cromatógrafo *Shimadzu 2010* acoplado a un espectrómetro de masas *Shimadzu QP2010S* (GC-MS). Para recoger el líquido, la corriente de productos se burbujeó a través de ciclohexano para facilitar su recolección y su posterior análisis.

El equipo consta de una columna BPX-5 de 50 m de longitud, 0.22 mm de diámetro interno y 0.25 μm de espesor, que separa los componentes en base a su peso molecular. La secuencia de temperatura utilizada para la identificación de los compuestos ha sido la misma utilizada en el cromatógrafo de gases para el análisis en línea de los volátiles GC HP 6890 (Figura 2.5). Las variables del cromatógrafo *Shimadzu 2010* son: presión 208.6 kPa; flujo total 16 mL min^{-1} , flujo en la columna 1 mL min^{-1} , velocidad lineal 28 cm s^{-1} ; flujo purga 3 mL min^{-1} y *Split* de 25:1. Los valores de las variables en el espectrómetro de masas han sido: temperatura de la fuente de iones, 200 $^{\circ}\text{C}$; temperatura de la interfase, 300 $^{\circ}\text{C}$; *solvent cut time* 5.7 min; intervalo de masas detectado 40-400. Los picos se han identificado por comparación de sus espectros con los de la *Liberia NIST*.

2.4.3. Determinación de la fracción sólida, ceras

La información recopilada sobre las fracciones de gas y de aceite (líquido) de pirólisis, por medio del GC HP 6890, el Compact GC^{4.0} y GC-MS, se utilizó para determinar los rendimientos de los productos y sus composiciones.

Los GCs permiten analizar hidrocarburos de C_1 a C_{18} , pero no determinar ceras. Por lo tanto, los rendimientos de ceras se obtuvieron a partir del balance de masa global, una vez obtenidas las cantidades de hidrocarburos gaseosos y líquidos, en base a un patrón interno (ciclohexano).

2.5. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

En este apartado se detallan las técnicas utilizadas para la caracterización del catalizador, tanto fresco como descativado.

2.5.1. Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los catalizadores, tanto el área de superficie específica, el volumen de poro y el tamaño medio de poro, han sido determinados mediante el método de adsorción-desorción de N₂ en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Este procedimiento se basa en la técnica de volumen estático, es decir, la medición de adsorción se lleva a cabo mediante el uso de ecuaciones de balance de materia y ecuaciones de estado para el gas y mediciones de presión.

La metodología experimental consiste en: i) desgasificar la muestra a 150 °C durante 8 h, eliminando cualquier impureza que pueda haber en la muestra; ii) adsorción-desorción de N₂ (pureza del 99.9995 %) en múltiples etapas de equilibrio, hasta que la muestra alcanza el punto de saturación a temperatura criogénica (N₂ líquido); iii) calcular el área de superficie en base a la ecuación Brunauer-Emmett-Teller (BET); iv) determinar la distribución de poro mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

En la Figura 2.8 se muestran las isotermas adsorción-desorción de N₂ correspondientes al catalizador FCC.

Según la clasificación propuesta por la IUPAC las isotermas correspondientes al catalizador FCC se pueden considerar una combinación de las isotermas de Tipo I y Tipo IV, que corresponden a materiales que contienen tanto microporos como mesoporos (microporoso inferior a 2 nm y mesoporo de 2-5 nm), cuyo lazo de histéresis se genera a la presión relativa de 0.5 (histéresis característica de la isoterma H3). El catalizador FCC presenta un área superficial microporosa (81 m² g⁻¹), lo que evidencia la presencia de la zeolita en la estructura.

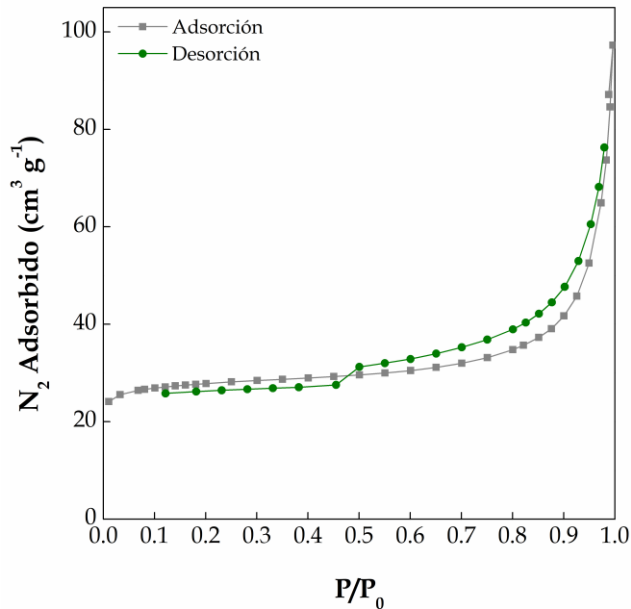


Figura 2.8. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador FCC.

2.5.2. Acidez total

La técnica empleada para determinar las propiedades ácidas de los catalizadores ha sido la desorción a temperatura programada de NH₃ (TPD).

La TPD de amoníaco se ha realizado en un Autochem II 2920 y el procedimiento seguido consta de las siguientes etapas:

- i. Tratamiento de barrido de la muestra: se inyecta un caudal de He (160 mL min⁻¹), con una rampa de temperatura de 15 °C min⁻¹ hasta 550 °C. El fin de esta etapa es eliminar las posibles impurezas que pueda tener la muestra.
- ii. Adsorción de la base: se incorpora un caudal de amoníaco de 750 µL min⁻¹ a 150 °C, hasta saturación completa de la muestra.
- iii. Desorción de la base fisisorbida: se detiene la alimentación de amoníaco y se realiza un barrido con He a 150 °C.

- iv. Desorción de la base quimisorbida a temperatura programada: se desorbe el amoníaco quimisorbido con una rampa de temperatura de 5 °C min⁻¹, de 150 a 550 °C, registrando la señal TCD de forma continua.

2.5.3. Oxidación a temperatura programada (TPO)

La combustión del coque depositado sobre los catalizadores se analizó por oxidación a temperatura programada (TPO). Para ello se empleó una Termobalanza *T.A. Instruments TGA Q5000*.

La cuantificación de la cantidad de coque se realiza por diferencia entre la masa inicial y final de la muestra durante el análisis TPO, de modo que el contenido de coque (C_C , % en masa) se define de la siguiente manera:

$$C_C \text{ (wt \%)} = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.1)$$

donde, m_i corresponde a la masa del catalizador desactivado, mientras que m_0 es la masa del catalizador después de la combustión del coque.

El procedimiento consiste en: i) un barrido con una corriente de nitrógeno a 100 °C con el fin de eliminar la posible el agua presente en la muestra, para no ser cuantificada posteriormente; ii) la oxidación con aire, siguiendo una rampa de temperatura de 5 °C min⁻¹ hasta alcanzar 800 °C, manteniendo esta temperatura durante 30 min para garantizar la combustión total del coque; iii) el enfriamiento de la muestra a temperatura ambiente.

2.5.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman fue realizada en un microscopio confocal de *Renishaw*, utilizando dos longitudes de onda de excitación: 514 nm y 785 nm.

La muestra de catalizador (3-5 mg) es depositada en el recipiente y colocada en la trayectoria del láser. Mediante un microscopio óptico se direcciona el láser hacia puntos representativos de la muestra. Es necesario realizar varios análisis en diferentes partes de la muestra para evitar posibles aberraciones ocasionadas por depósitos de coque más concentrado. El ambiente de la muestra se mantiene ventilado con nitrógeno para evitar la combustión del coque. Este análisis fue llevado a cabo en el centro de servicios (SGIker) de la Universidad del País Vasco (EHU/UPV).

3

**DETERMINATION OF
STABLE OPERATING
CONDITIONS FOR
PLASTICS FAST
PYROLYSIS IN
FOUNTAIN CONFINED
SPOUTED BEDS**

The complex behavior of waste plastics under pyrolysis conditions represents a great challenge for the development of suitable reactor designs. This is especially true for full scale applications, in which operation in continuous regime is required. Plastics have a low thermal conductivity and, moreover, melted plastics is especially sticky, which causes serious operational problems. Accordingly, a suitable plastics pyrolysis reactor must provide high heat transfer rates and good control of process conditions in order to avoid the formation of undesirable byproducts.

In this respect, different types of reactors (at lab, bench and pilot scale) and operation in batch, semi-batch and continuous mode have been proposed for plastics pyrolysis, which involve fluidized beds (FBR) (Jung et al., 2010), conical spouted beds (CSBR) (Artetxe et al., 2010), fixed beds (Saad et al., 2015), rotary kilns (Zhang et al., 2020a,b), auger reactors (Serrano et al., 2001) and microwave assisted reactors (Undri et al., 2014). Among these technologies, FBRs and CSBRs have been successfully applied in the pyrolysis of waste solids due to their gas–solid contact features (Lopez et al., 2017b; Qureshi et al., 2020). Indeed, energy supply is the major difficulty in the pyrolysis of plastics due to their poor thermal conductivity (Yoshioka et al., 2004), and fluidized and conical spouted beds ensure high heat and mass transfer rates between phases, leading to bed isothermicity. Nevertheless, operation at large scale in these reactors is compromised by particle agglomeration phenomenon, which worsens the quality of fluidization and eventually leads to defluidization (Kaminsky, 1995; Arena and Mastellone, 2000). The agglomeration in gas–solid contactors during plastic pyrolysis is caused by a “coating-induced” mechanism, in which a sticky layer is formed on the surface of the particles due to the adhesive nature of plastics when they are heated at high temperature (Bartels et al., 2008).

The tendency of the particles to agglomerate will depend on their stickiness, momentum and surface contact (Arena and Mastellone, 2000). Particle agglomeration generally begins with the formation of small agglomerates of bed material, which may increase and lead to bed collapse. At the initial stage, the external surface of the plastic particles fed into the reactor is softened, but its core is still cold (consequence of the poor thermal conductivity) (Arena et al., 1998). The softened surface becomes adhesive and forms agglomerates made up of a plastic particles surrounded by sand ones. When the entire plastic particle is softened, its material is distributed by coating the surrounding sand particles, which will fuse together if the thickness of their coating layer is higher than a critical value. The mechanism for the formation of these agglomerates is different depending on the type of polymer, and their growth may be attenuated or enhanced depending on the process parameters,

such as plastic feed rate, bed mass and size of the inert solid particle (Mastellone and Arena, 2004; Weber et al., 2006; Seville et al., 2000). Finally, when defluidization occurs a single large agglomerate appears in the upper zone of the stagnant bed (the plastic is fed from the top side) (Arena and Mastellone, 2001).

The procedure for avoiding defluidization in fluidized beds lies in minimizing the thickness of the fused plastic that coats the inert solid (sand), and can only be attained by increasing the sand/plastic ratio in the bed. This means that large amounts of sand are required to promote fluidization, which involves large reactor volumes and high gas flow rates and energy requirements, thereby decreasing the process yield (Aguado et al., 2005).

The conical spouted bed reactor is an alternative to fluidized beds and its characteristics (vigorous particle movement and great gas flow rate versatility) make it especially suitable for avoiding agglomeration problems in the pyrolysis of plastics, even when the operation is carried out under the conditions of maximum stickiness (Aguado et al., 2005; Olazar, 1998). Figure 3.1 shows the vigorous solid circulation in a conventional CSBR, which allows operating under isothermal conditions with almost perfect mixing for the solid and high heat and mass transfer rates. This vigorous cyclic movement of sand particles allows for their uniform coating with fused plastic and provides enough energy to the colliding particles to avoid their agglomeration. Furthermore, the critical thickness of the layer that coats the particles is an order of magnitude higher than that corresponding to the fluidized bed, thus leading to higher yields by reactor volume unit. Apart from these facts, this reactor has a simple design (distributor plate is not required) and requires lower volumes than fluidized beds for the same capacity, simplifying the scaling up of the pyrolysis process. However, a mixture containing coarse (plastic) and fine (sand and/or catalysts) particles requires high gas velocities due to the coarse particles, and this situation leads to fine particle entrainment (Altzibar et al., 2017).

The insertion of draft tubes is the only way to attain stable spouting with relatively low gas velocities, but these devices with fine particles lead to very high fountains, and therefore to severe elutriation (Altzibar et al., 2009, 2013). Different draft tube configurations are reported in the literature: conventional nonporous draft tubes, porous draft tubes, and open-sided draft tubes (Altzibar et al., 2014). The selection of a non-porous draft tube involves operational advantages compared to porous and open sided tubes, i.e., it allows for operating with lower gas flow rates and pressure drops (Altzibar et al., 2013, 2014). These features, especially the low gas flow rate requirement, is of great interest for waste plastics pyrolysis. Moreover, the hydrodynamic

regime attained operating with a combination of non-porous draft tube and a fountain confiner has demonstrated high catalysts efficiency in biomass gasification due to the improvement of the gas–solid contact (Cortazar et al., 2018).

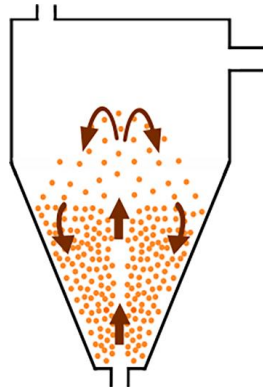


Figure 3.1. Diagrammatic representation of a conventional conical spouted bed.

The insertion of a fountain confiner in the reactor was proposed in order to improve the CSBR hydrodynamic performance and avoid the elutriation of fine particles (Altzibar et al., 2017). This simple device is a tube welded to the lid of the reactor and placed above the bed in order to collect the particles from the spout. This device allows operating with much finer particles than in conventional conical spouted beds, and therefore the gas flow rate for spouting is considerably reduced. Moreover, the trajectory of the gas is also modified, as it rises through the core of the fountain to its top. It then descends along the fountain periphery (close to the confiner wall), and finally crosses the gap between the device and the upper surface of the bed to rise along the annular zone between the confiner and the contactor wall (Tellabide et al., 2020). These modifications in the reactor hydrodynamics improve the overall gas–solid contact in the bed and allow controlling the gas residence time. Furthermore, these two features confer an additional advantage upon the CSBR in catalytic processes for waste valorization, since they promote the desired cracking reactions (Cortazar et al., 2018b). Accordingly, the combination of both fountain confiner and draft tube enhances the gas–solid contact in the fountain region and minimizes particle entrainment, at the same time as it leads to a highly stable bed with hardly any effect on the operating pressure drop. Thus, the insertion of these devices improved significantly the CSBR performance in biomass steam gasification (Cortazar et al., 2018b) and allowed stable operation in the pyrolysis of microalgae, whose peculiar features (very light

and fine particles) lead to elutriation in conventional spouted beds (Azizi et al., 2020).

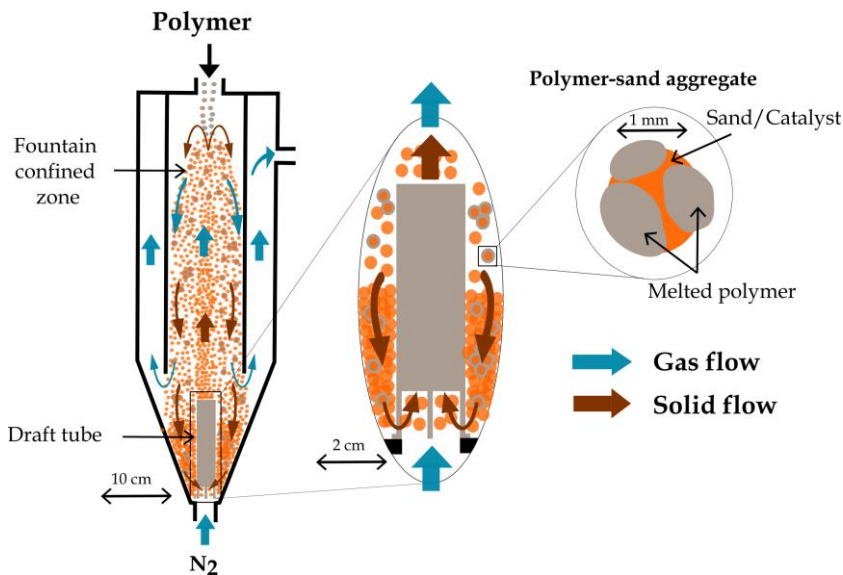


Figure 3.2. Gas and solid flow circulation in a fountain confined CSBR provided with a non-porous draft tube during plastic pyrolysis.

Figure 3.2 shows a scheme of the CSBR with the fountain confiner and a non-porous draft tube. The trajectories of the gas and the solid have been highlighted in both the entire bed and the surrounding of the draft tube (enlarged zone). Furthermore, the initial formation of polymer-sand aggregates is shown, i.e., when the melted plastic coats the sand particles. As previously stated, as pyrolysis progresses these agglomerates may grow by their fusion with surrounding particles, thus worsening fluidization quality.

The aim of Chapter 3 is to determine the stable operating conditions in plastics pyrolysis in the fountain confined conical spouted bed reactor with a nonporous draft tube. The experiments were carried out in a bench scale plant described in Section 2.2. Since the main objective is to determine the minimum operating temperature without defluidization, the values of the different parameters used in each test were defined in Section 3.1. Then, Section 3.2 analyzes the effect of process conditions, with focus being specifically placed on the effect of the type of plastic in the feed (Section 3.2.1), $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$ ratio (Section 3.2.2), spouting velocity (Section 3.2.3) and catalyst loading (Section

3.2.4). Finally, Section 3.3 discusses the most relevant results shown in this chapter.

3.1. PARAMETERS CONSIDERED IN DEFLUIDIZATION TESTS

The effect of most influential parameters on the bed defluidization process were evaluated, i.e, plastic type, plastic feed rate, bed mass, spouting velocity and use of catalyst were studied in order to establish the minimum temperature to ensure stable operation avoiding bed defluidization in each case. Runs were carried out in the spouted bed provided with fountain confiner by varying plastic type, bed mass, plastic feed rate, spouting velocity and amount of catalyst. The ratio of plastic feed rate to bed mass, $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$ was also changed according to the criterion proposed by Arena and Mallestone (2000). They suggested that this ratio is the relevant modulus to study the influence of both parameters in the defluidization phenomenon.

The operating conditions used in each experiment to analyze the influence of the aforementioned parameters are shown in Tables 3.1, 3.2, 3.3 and 3.4. As observed, a *base case* was selected to ascertain the effect of the different parameters on the fluidization quality. Thus, the reactor was loaded with 150 g of sand with a particle size in the 0.2–0.3 mm range and air was used as the fluidizing agent during the heating period. When the reactor reached the desired temperature, air was replaced with nitrogen and its flow rate was fixed at 4 times the minimum spouting velocity (u_{ms}), which corresponds to 10 L min^{-1} . According to previous studies by the group, a u/u_{ms} ratio of at least 4 is required to attain vigorous spouting regime or fountain enhanced regime (Lopez et al., 2017b). It should be noted that the minimum spouting velocity and the fountain enhanced spouting velocity (u) were experimentally determined by direct observation under the conditions studied. Then, 1 g min^{-1} of HDPE was fed continuously for 10 min (unless bed defluidization occurred before). This time is enough to guarantee that stable operation is attained under the operating conditions to study.

Once the run was finished, the N_2 stream was substituted by air stream to burn the remaining polymeric material and so proceed with the next experiment. All the operational parameters (type of plastic, $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$, spouting velocity and space-time when the catalyst was used) were changed in the runs, with the operating procedure being as described above. All the runs were repeated three times to ensure reproducibility of the results. Note that the minimum temperature refers to the lowest temperature measured at which defluidization phenomena is avoided during the continuous operation. This means that lower temperatures lead to poor fluidization during continuous operation and eventually bed collapse.

Table 3.1. Operating conditions to analyze the effect of plastic type on bed performance in each run.

Operating conditions	Parameters used in the runs					
	Base case	LDPE	PP	PS	PET	PMMA
Plastic type	HDPE	LDPE	PP	PS	PET	PMMA
Q_{plastic} (g min ⁻¹)	1	1	1	1	1	1
Bed material	Sand	Sand				
Catalyst (g)	–	–				
Sand (g)	150	150	150	150	150	150
u/u_{ms}	4	4	4	4	4	4
Q_{msN_2} (L min ⁻¹)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Q_{N_2} (L min ⁻¹)	10	10	10	10	10	10

Table 3.2. Operating conditions to analyze the effect of $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$ ratio on bed performance in each run.

Operating conditions	Base case	Parameters used in the runs					
Plastic type	HDPE	HDPE					
Q_{plastic} (g min ⁻¹)	1	0.5	2	3	1	1	
Bed material	Sand	Sand					
Catalyst (g)	–	–					
Sand (g)	150	150	150	150	250	100	
u/u_{ms}	4	4	4	4	4	4	
Q_{msN_2} (L min ⁻¹)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.8	2.0	
Q_{N_2} (L min ⁻¹)	10	10	10	10	11.2	8	

Table 3.3. Operating conditions to analyze the effect of spouting velocity on bed performance in each run.

Operating conditions	Base case	Parameters used in the runs		
Plastic type	HDPE	HDPE		
Q_{plastic} (g min ⁻¹)	1	1	1	1
Bed material	Sand	Sand		
Catalyst (g)	–	–		
Sand (g)	150	150	150	150
u/u_{ms}	4	1.2	1.5	2
Q_{msN_2} (L min ⁻¹)	2.5	2.5	2.5	2.5
Q_{N_2} (L min ⁻¹)	10	3	4	5

Table 3.4. Operating conditions to analyze the effect of catalyst on bed performance in each run.

Operating conditions	Base case	Parameters used in the runs		
Plastic type	HDPE	HDPE		
Q_{plastic} (g min ⁻¹)	1	1	1	1
Bed material	Sand	Sand + Catalyst		
Catalyst (g)	–	7	15	30
Sand (g)	150	143	135	120
u/u_{ms}	4	4	4	4
Q_{msN_2} (L min ⁻¹)	2.5	1.75	1.75	1.75
Q_{N_2} (L min ⁻¹)	10	7	7	7

The fluidization quality, and therefore the bed state during the reaction was followed by visual observation of the bed to confirm whether defluidization occurred or not, as well as by monitoring temperature and differential pressure drop. The evolution of differential pressure drop and temperature with time was proven an effective technique for detecting fluidization worsening and the time at which the bed was definitively stagnant or defluidized (Arena and Mastellone, 2001; Shabanian et al., 2015; Chirone et al., 2006). The values of both temperature and differential pressure drop fluctuated slightly with time when the bed was fluidizing well, but these fluctuations, as well as the differential pressure drop, progressively decreased when fluidization became worse, and their values remained steady when finally defluidization occurred. It is well known that defluidization leads to a decrease in the total bed pressure

drop because most of the fluidizing gas flows through large channels when the bed is collapsed (Shabanian et al., 2017; Tardos et al., 1985; Siegell, 1984). Although the monitoring of only pressure drop may provide useful information about defluidization, Shabanian et al. (2017) concluded that this strategy is too sensitive to other process changes, which may occasionally lead to false alarms. Furthermore, the monitoring of only temperature or pressure signals does not ensure a reliable detection of defluidization due to the risk of false positives and false negatives. Visual observation proves that the monitoring of both variables provides reliable information about the fluidization state. Thus, the reactor lid was removed to observe the bed at the end of each run, with the nitrogen flow rate maintaining at the same value as in the operation. When defluidization occurred, the solid particles were fused together in a static bed.

3.2. EFFECT OF PROCESS CONDITIONS

The effect of operating parameters on the minimum temperature for stable operation was ascertain by comparing the results with those of the *base case*. This was the run carried out by feeding 1 g min^{-1} of HDPE into a bed of 150 g of silica sand with a particle size in the 0.2–0.3 mm range and a nitrogen flow rate of 10 L min^{-1} (4 times that for minimum spouting). Under these conditions, the minimum temperature for stable operation was $520 \text{ }^\circ\text{C}$. At lower temperatures, defluidization occurred due to the very low degradation rate of the polymer and its subsequent accumulation in the bed.

3.2.1. Effect of plastic type

One of the factors of greater influence on bed defluidization is polymer type. Thus, the minimum temperature for stable operation differs depending on the molecular structure of the polymer, which directly affects the degradation mechanism and its physical properties. Thus, polymers with high degree of branching decompose at low temperatures, and therefore require low operating temperatures to avoid bed collapse.

Derivative thermogravimetric (DTG) curves for LDPE, HDPE, PP, PS, PET and PMMA are shown in Figure 3.3, which provide basic information of the pyrolytic degradation mechanism and reaction rate of each plastic. Besides, the minimum temperatures for stable operation under the *base case* conditions are shown in Figure 3.4.

It should be noted that, in certain cases, stable pyrolysis temperature in the CSBR is slightly higher than the end temperature of the material pyrolysis. This difference is due to the limitations of heat transfer in the fused plastic and the differences in the performance of the pyrolysis process in the thermobalance and in the bench scale reactor. In a thermobalance, the heating rate was low ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), and the contact time at any temperature was therefore high enough for plastic devolatilization, which allows completing the pyrolysis at lower temperatures. Conversely, the heating rates in the CSBR are very high ($\approx 10^3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$) and the gas–solid contact time is much lower compared to that in the TG. Therefore, slightly higher temperatures are required to complete volatilization in the bench scale CSBR.

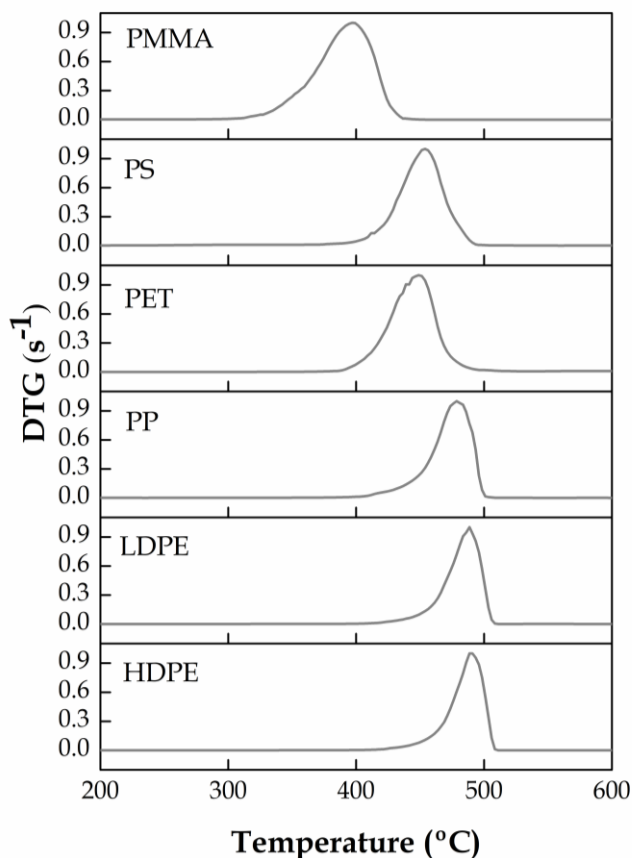


Figure 3.3. DTG curves for the degradation of HDPE, LDPE, PP, PS, PET and PMMA using a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As observed in Figure 3.4, PMMA followed by PS are the polymers that required the lowest temperatures (420 and 470 $^{\circ}\text{C}$, respectively) under stable operating conditions in the pyrolysis. In both cases, polymer degradation starts at lower temperatures than for LDPE, HDPE and PP (Figure 3.3), and therefore thermal pyrolysis of PS and PMMA occurred faster than in the case of polyolefins at the same reaction temperature (Kasar et al., 2020). Unlike polyolefins, PMMA and PS pyrolysis led to a high monomer recovery, i.e., methyl methacrylate (MMA) and styrene, respectively, since the reaction mechanism is radical depolymerisation, in which the polymer chain is split by

the action of heat (Kang et al., 2008; Lopez et al., 2010b; Artetxe et al., 2015; Marczewski et al., 2013). This type of reaction mechanism eases polymer degradation, accelerates reaction rate and minimizes its accumulation in the bed, which allows operating at lower pyrolysis temperatures.

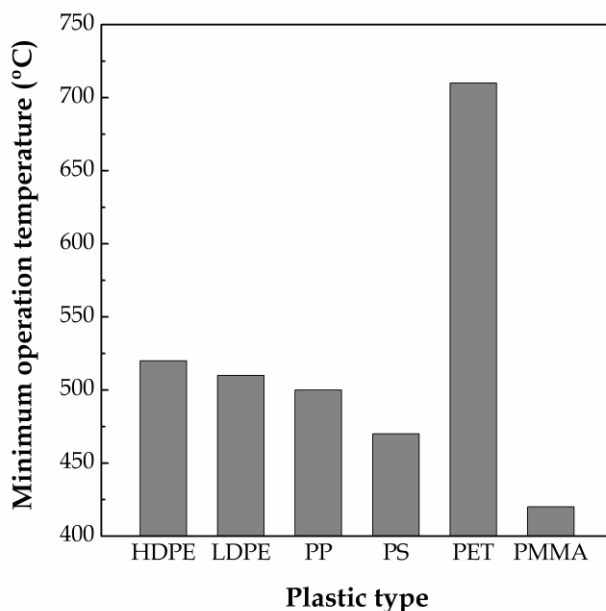


Figure 3.4. Minimum temperature for stable operation in the fast pyrolysis of different polymers. Operating conditions: plastic feeding rate 1 g min⁻¹, bed mass 150 g, sand particle size 0.2–0.3 mm and N₂ flow rate 10 L min⁻¹.

Moreover, as observed in Figure 3.4, PP pyrolysis can be performed under stable conditions at 500 °C, followed by LDPE at 510 °C and HDPE at 520 °C. Despite the similarity of polyolefin DTG curves shown in Figure 3.3, the degradation of PP starts and finishes at slightly lower temperatures (390 and 500 °C, respectively) compared to HDPE and LDPE, thereby confirming they require lower temperatures to attain high degradation rates to avoid bed defluidization (Aboulkas et al., 2010; Xu et al., 2018). This result is explained by the more branched structure of PP compared to polyethylene, which makes it a more degradable polyolefin (Metecan et al., 2005; Ahmad et al., 2015; Arabiourrutia et al., 2012). In fact, cracking takes place firstly in the branched chain followed by the main chain. Another explanation of the lower degradation temperature lies in the higher proportion of tertiary carbons in the polypropylene chains, which promote the thermal cleavage of C–C bonds

(Aguado et al., 2000). Similarly, LDPE undergoes a slightly higher degradation rate than HDPE due to the reactivity caused by branching and tertiary carbons in its structure (Aguado et al., 2000).

PET degradation occurred between 385 and 520 °C (Figure 3.3), and the pyrolysis temperature in the CSBR needed to be at least 710 °C under the *base case* conditions in order to avoid bed collapse (Figure 3.4). Unlike other polymers, the pyrolysis of PET in the CSBR led to the formation of a stable solid residue of sticky nature, which can easily form aggregates with sand (Williams and Williams, 1999b). As the pyrolysis progressed, and simultaneously to polymer cracking, aggregates composed of a sticky carbon residue and sand particles were formed, which joined together to form bigger aggregates and caused difficulties in the spouting, firstly by clogging the draft tube and then collapsing the bed (Artetxe et al., 2010). Increasing the reaction temperature accelerated polymer degradation and reduced the formation of the solid residue. Thus, temperatures above 710 °C lowered the yield of this residue and avoided its capacity to form bigger aggregates leading to bed defluidization (Arena and Mastellone, 2000). In fact, under these conditions, the pyrolysis reaction is much faster than the PET repolymerization that causes the formation of stable carbon material and covers the sand particles. Consequently, pyrolysis is more efficient at high temperatures and the result is a reduction in the solid residue. Once PET pyrolysis has been completed, the solid residue is burnt in the CSBR reactor itself by feeding an air stream.

The degradation sequence that a polymer undergoes in gas–solid reactors, such as FBR or CSBR, differs depending on the polymer type and is conditioned by the interactions between the plastic and the inert or catalyst particles in the bed. Indeed, the physical properties (viscosity and thermal conductivity) during thermal degradation depend on the type of polymer, and they play a key role in the defluidization sequence. Heat transfer restrictions and agglomerate formation depend on the mentioned properties, and they therefore depend on the type of plastic. According to Arena and Mallestone (2000, 2001, 2002, 2004), defluidization follows different mechanisms depending on the polymer type, and the degradation rate depends on the operating conditions. In the case of polyolefins, they do not produce a sticky solid residue and the initial aggregates undergo fast crumbling into smaller sizes depending on the operating conditions (temperature, heating rate, $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$, etc.), and the sintering of sand particles covered by a layer of adhesive residue may occur, worsening the fluidization quality until defluidization. Nevertheless, these authors did not observe crumbling during PET pyrolysis, as the sticky solid residue was adhered to the sand particles and led to the formation of polymer-sand aggregates at rather low reaction

temperatures (between 450 and 650 °C), which rapidly grow to form bigger ones. When a critical fraction of the bed are large agglomerates, the bed defluidizes. These authors also concluded that an increase in temperature changed progressively the defluidization mechanism of PET polymer. Thus, at low temperatures, the aggregates played the main role in defluidization, but the accumulation of large aggregates decreased as temperature was increased and the worsening of fluidization was mainly due to the progressive increase in the polymeric layer on the sand, as was the case for polyolefins.

The operating temperatures for stable operation without particle agglomeration are slightly higher compared to those in conventional spouted beds (between 10 and 20 °C higher) (Lopez et al., 2010b; Artetxe et al., 2015). Therefore, higher temperatures are required to increase the degradation rate of polymers and avoid the formation of large aggregates. However, the insertion of a fountain confiner and a non-porous draft tube allowed operating with finer sand particles, and therefore lower nitrogen flow rates. Thus, we used a sand particle size of 0.2–0.3 mm or even lower, with a nitrogen flow rate of 10 L min⁻¹ ($u/u_{ms} = 4$), whereas conventional CSBRs require sand particles bigger than 0.6 mm and nitrogen flow rates ranging from 12 to 24 L min⁻¹ (u/u_{ms} from 1.2 to 2). Likewise, fluidized bed reactors also require higher temperatures and/or higher nitrogen flow rates to avoid bed defluidization in the pyrolysis of the same plastics used in this study (Yoshioka et al., 2004; Arena and Mastellone, 2000, 2001; Kang et al., 2008; Kaminsky et al., 2004; Mastral et al., 2002).

3.2.2. Effect of $W_{bed}/Q_{plastic}$ ratio

Runs were conducted using HDPE feed rates ($Q_{plastic}$) ranging from 0.5 g min⁻¹ to 3 g min⁻¹ and sand beds of 100 and 250 g with a particle size in the 0.2–0.3 mm range. As shown in Table 3.2, the nitrogen flow rate ranged from 8.0 to 11.2 L min⁻¹ in order to maintain a u/u_{ms} ratio of 4 with the two bed masses studied.

Figure 3.5 shows the minimum temperature for stable operation to avoid defluidization for different $W_{bed}/Q_{plastic}$ ratios. As observed, an increase in this parameter (either by reducing the plastic feed rate or by increasing the bed mass) reduced the pyrolysis temperature required to ensure a good bed performance. Indeed, for a $W_{bed}/Q_{plastic}$ ratio of 50 min (HDPE feed rate of 3 g min⁻¹ and 150 g of inert sand), the temperature needed was 570 °C, but for a ratio of 300 min (HDPE feed rate of 0.5 g min⁻¹ and 150 g of inert sand), the temperature was reduced by 70 °C for operating under the same hydrodynamic state (4 times the minimum spouting velocity). Similarly, when

the bed mass was increased from 100 g ($W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}} = 100 \text{ min}$) to 250 g ($W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}} = 250 \text{ min}$), the minimum temperature for stable operation was reduced from 530 to 510 °C.

According to Arena et al. (2001), high plastic feed rates lead to thick layers of polymer deposited on the surface of bed particles. The critical thickness is the value above which the particles fuse when they collide, and is a function of plastic viscosity and the momentum of the colliding particles. If the thickness of the viscous layer coating the sand is greater than the critical one corresponding to the operating conditions, the relative velocity of the particles is too low to overcome the viscous adhesion of the bridge between the surfaces and they stick to each other, thus accelerating the formation of bigger aggregates. Nevertheless, a bed with a high amount of sand promotes solid circulation, especially in the fountain region, thus enhancing the turbulence and fluid-particle interaction, which leads to a higher degradation rate of the viscous polymer and avoids the formation of bigger aggregates. In fact, polymer heating is improved, which enhances the effective reaction rate of plastic degradation, thus lowering the temperature required to complete pyrolysis. Hence, when the $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$ ratio is reduced, the operating temperature must be raised to increase polymer degradation rate and provide more energy, which helps to reduce the viscosity of the fused polymer.

Comparing the results of HDPE pyrolysis in the fountain confined and conventional CSBRs, the former requires higher $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$ ratios for operating at the same temperature (Artetxe et al., 2012b; Elordi et al., 2011a). However, the sand particle size and, especially, the nitrogen flow rate required are much higher in the conventional spouted bed under the same hydrodynamic conditions (u/u_{ms}).

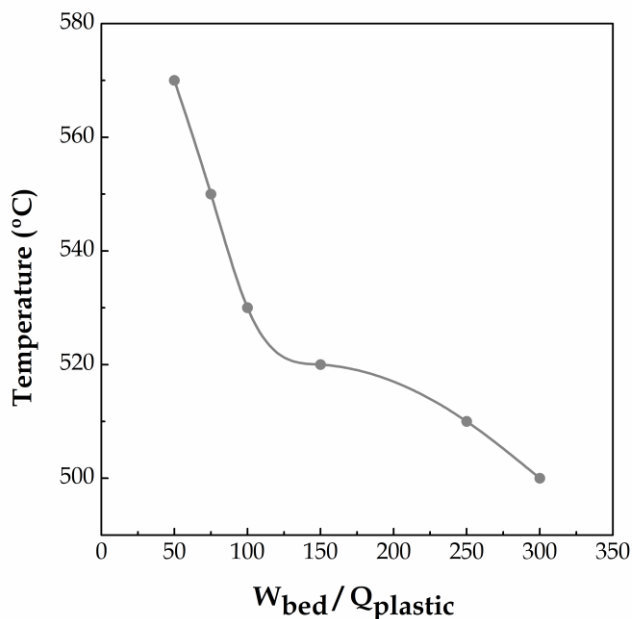


Figure 3.5. Minimum temperature for stable operation in the fast pyrolysis of HDPE for different ratios between bed mass and plastic feed rate.

3.2.3. Effect of spouting velocity

The gas flow rate used in the pyrolysis is an essential parameter for a suitable spouting behavior. Runs were carried out using flow rates in the range from 1.2 to 4 times the minimum spouting velocity, with the other operating parameters being fixed at the value of the *base case*. The nitrogen flow rates used are shown in Table 3.3. Note that nitrogen is used at laboratory scale, but recirculation of the pyrolysis gases for use as fluidizing agent is a more feasible strategy on a larger scale pyrolysis process, thus avoiding nitrogen requirements. This strategy was successfully applied in a 25 kg h⁻¹ biomass fast pyrolysis CSBR pilot plant, in which part of the non-condensable gases were recirculated and the excess gas was purged and burnt in a flare (Fernandez-Akarregi et al., 2013).

Figure 3.6 shows the minimum temperature for stable operation at different u/u_{ms} ratios. As observed, the temperature to ensure a good bed performance was 550 °C for a velocity 1.2 higher than the minimum one, but decreased to 530 °C and 520 °C when the u/u_{ms} ratio was increased to 1.6 and 2, respectively. No improvement was observed for higher gas velocities, with the

minimum operating temperature being 520 °C. This performance is explained by the low turbulence and solid circulation rate at gas velocities close to the minimum one. In this case, particles motion is smoother and they describe shorter trajectories in the fountain, thereby requiring higher temperatures to increase both the degradation rate of the polymer and the critical thickness of the plastic layer on the particle in order to avoid the formation of aggregates. Once a vigorous spouting regime was attained with a u/u_{ms} ratio of 2, the vigorous movement of the solid, especially in the fountain region, was enough to break the aggregates made up of sand and melted plastic, thus allowing a stable operation at lower temperatures. Furthermore, these conditions allowed a uniform distribution of the fused plastic in the bed, thus favoring the initial physical steps in the pyrolysis process.

An increase in gas velocity leads to a more vigorous solid circulation, which improves heat transfer in the bed. In fact, as the heating rate of plastic particles is higher, the time required for plastic degradation is shorter, thus minimizing its accumulation in the bed and attenuating the growth of aggregates leading to defluidization. Saldarriaga et al. (2015) observed an increase in heat transfer coefficient as gas velocity is increased in conical spouted beds of sawdust and sand. According to these authors, the average values of bed-to-surface heat transfer coefficient are 203 W m⁻² K for sawdust and 505 W m⁻² K for sand, which are high enough values for attaining high heating rates in thermochemical processes. Moreover, the high velocity of the particles when turbulence is increased generates more collisions and enhances the effective reaction rate of plastic pyrolysis. This issue together with the faster heating rate of the particles leads to an increase in the critical thickness of the plastic layer, thus reducing agglomeration problems. Nevertheless, an increase in gas velocity in fluidized beds does not lead to significant improvement in the fluidization quality of the aggregates, as most of the excess gas rises through the bed in the bubble phase and particle velocity hardly changes (Arena and Mastellone, 2000).

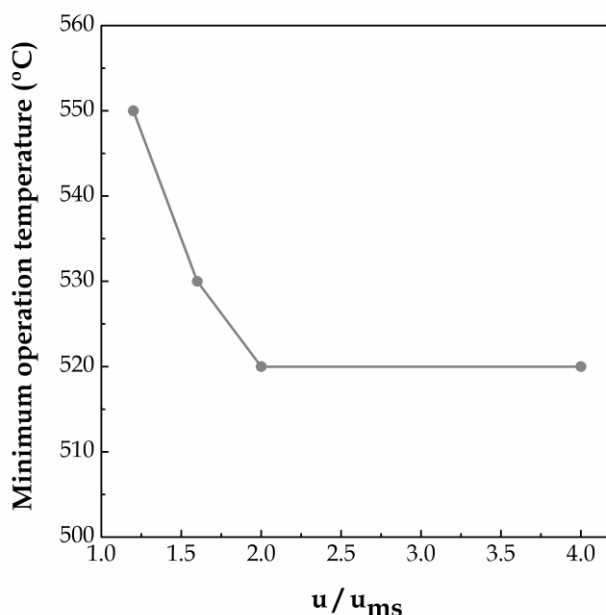


Figure 3.6. Minimum temperature for stable operation for different u/u_{ms} ratios.

3.2.4. Effect of catalyst loading

The interest in using a fountain confiner for plastics pyrolysis in spouted beds is related to the improvement in catalyst contact efficiency. Accordingly, the influence of the catalyst on bed defluidization was also analyzed. Thus, different amounts of spent FCC catalyst (0, 7, 15 and 30 g) with a particle size in the 90–150 μm range were loaded into the bed. The total bed mass in all runs was 150 g, which was made up of sand with a particle size in the 0.2–0.3 mm range and the mentioned amounts of catalyst. The other operating parameters were the same as in the *base case* (1 g min^{-1} of HDPE and a u/u_{ms} of 4). The gas flow rate to attain a u/u_{ms} of 4 is considerable lower than in the base case (7 L min^{-1} instead of 10 L min^{-1}) due to the lower particle size and density of the FCC catalyst. It is noteworthy that draft tubes ease the handling of solids with different sizes and densities without stability or segregation problems (Atxutegi et al., 2019).

Figure 3.7 shows the influence the amount of spent FCC catalyst (space-time) has on the minimum temperature for stable operation in the pyrolysis of HDPE. As observed, the minimum temperature decreases linearly for small

and moderate amounts of catalyst (from 520 °C without catalyst to 480 °C when 15 g of catalyst were loaded). The decreasing trend is smoother for higher amounts (460 °C when the space-time is 30 min $\text{g}_{\text{cat}} \text{g}_{\text{plastic}}^{-1}$). The moderate acidity of the spent FCC catalyst makes catalytic cracking to occur through a carbocationic mechanism (mainly by carbenium ions) instead of the free radical mechanism characteristic to the thermal cracking (Ueno et al., 2010). Hence, catalytic cracking takes place with a lower activation energy than thermal cracking, and so at lower temperatures. Therefore, catalysts *in situ* accelerate fused polymer conversion to volatile products and avoid its accumulation in the bed. Furthermore, the vigorous solid circulation in the spouted bed reactor also contributes to improving the contact between the melted plastic and the catalyst, and therefore to enhancing the cracking of fused polymer chains to volatile products.

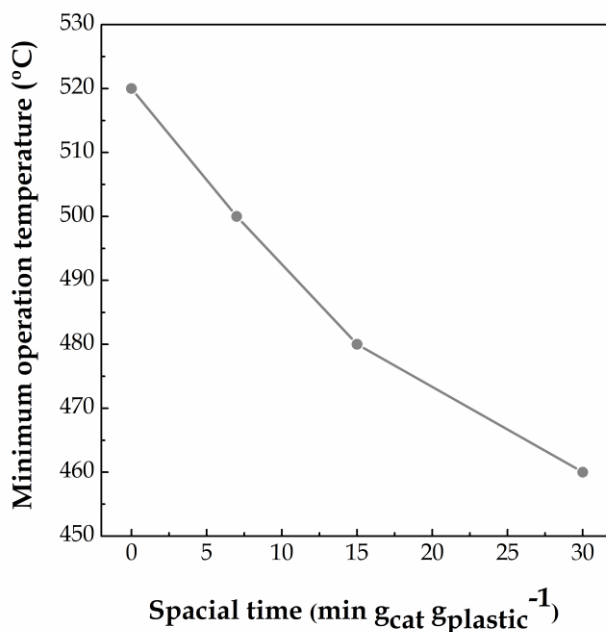


Figure 3.7. Minimum temperature for stable operation when different mass of spent FCC catalyst is introduced in the bed.

The significant reduction in the minimum temperature for stable operation caused by the FCC catalyst is consistent with the results obtained in TGA runs. Thus, thermal degradation and catalytic behavior were compared by performing two pyrolysis experiments using a heating rate of 10 °C min⁻¹. In

the thermal pyrolysis run, 10 mg of HDPE were loaded in the TGA crucible, whereas in the catalytic run the same amount of plastic was mixed with 5 mg of FCC catalyst. As observed in Figure 3.8, the incorporation of 5 mg of FCC to the polymer sample markedly reduced the pyrolysis temperature compared to the catalyst free one. Indeed, the degradation of the sample with catalyst started at 400 °C and the maximum degradation rate was attained at 458 °C, whereas for the catalyst free sample these temperatures were 420 °C and 493 °C, respectively. Thus, it can be concluded that the catalyst influences both the primary polymer degradation and the secondary conversion of pyrolysis volatiles towards valuable products. The primary activity of the catalytic is evidenced by the acceleration of polymer degradation observed in the TGA analysis (Figure 3.8), whose devolatilization took place at lower temperatures in contact with the catalysts. In the same line, the catalysts presence in the experiments performed in the CSBR allowed for operating at lower temperatures, which is associated with the polymer degradation favored by the catalyst (Figure 3.7). These results clearly show the capacity of the catalyst to promote plastic decomposition even under the severe mass transfer limitations associated with the fused polymer-catalyst contact. In this respect, the cracking capacity of the acid sites located on the FCC catalysts additives, alumina and clay, could have a relevant role.

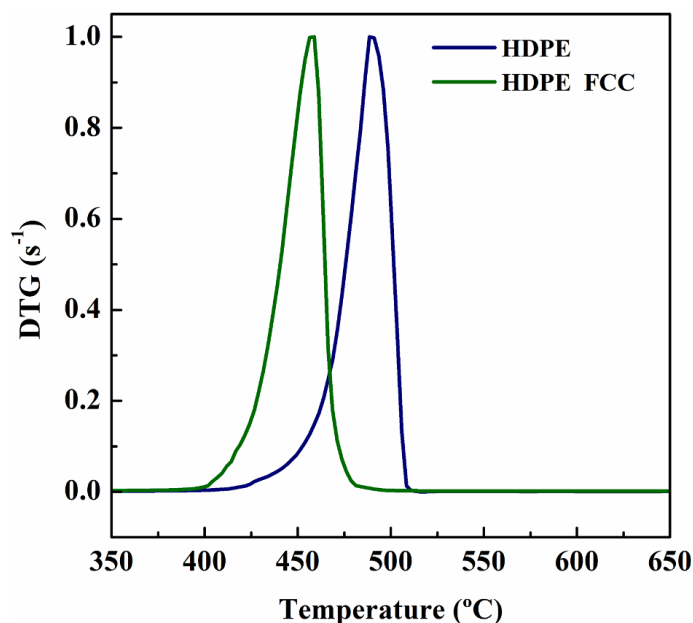


Figure 3.8. DTG curves for HDPE loaded with FCC catalyst and without catalyst loading, with a heating rate of 10 °C min⁻¹.

3.3. DISCUSSION

The insertion of a fountain confiner and non-porous draft tube in the CSBR allows improving the turbulence in the bed, thus increasing the solid circulation, which promotes the contact between the sand (or catalyst) and the melted plastic, as well as the heat transfer rate (Ishikura et al., 2003; Da Rosa and Freire, 2009). Moreover, the fountain confiner allows operating with much finer sand or catalyst particles than in conventional conical spouted beds without entrainment or bed stability problems (Altzibar et al., 2017). This positive effect of particle size reduction for improving heat transfer, gas–solid contact, and therefore feedstock conversion, has already been described in fluidized beds used in biomass and coal catalytic gasification processes (Koppatz et al., 2012; Kern et al., 2013).

Operation with smaller catalyst particles promotes the contact between the melted polymer and the catalyst, and lower spouting gas flow rates than in conventional CSBRs are required. Thus, Elordi et al. (2012b) performed satisfactorily the catalytic cracking of polyethylene on a spent FCC catalyst in a conventional CSBR, but they had to agglomerate the original FCC catalyst particles to the 0.6–1.2 mm size by wet extrusion.

In this thesis, the particle size of the catalyst was as collected in the purge at the exit of the FCC unit regenerator, where most of the particles (93 wt %) are in the 20–149 μm range, with an average diameter of 81 μm . Moreover, another advantage of confining the fountain is that the gas is forced to flow down to leave the confiner through its bottom, which increases the volatile residence time in contact with the catalyst. This point is of great significance, since it promotes cracking reactions (Cortazar et al., 2018b, 2019). Besides, the vigorous movement of the solids at the fountain enhanced regime improves the gas–solid contact and leads to faster and homogeneous coating of the particles with the melted plastic, thus increasing the efficiency of the catalyst. Therefore, the fountain confined spouted bed is an interesting and novel reactor design for the catalytic valorizations of waste plastics due its capacity to overcome defluidization problems.

Moreover, although defluidization in the thermal pyrolysis occurred faster with the fountain confined system than with conventional CSBR, as the aggregates blocked the draft tube and required slightly higher temperatures to avoid this problem, the reduction of nitrogen flow rate, as well as the smaller bed particle sizes used without fine entrainment, are interesting advantages of this system.

However, the most remarkable result of this chapter lies in the good performance of fountain confined CSBR in the catalytic pyrolysis of waste plastics. Particularly, Figure 3.7 evidences that, under pyrolysis conditions, the fountain confined system allows working with catalyst at low temperatures without defluidization problems. In fact, the adequate contact between plastic and catalyst particles enhances the efficiency of the catalyst and promotes the cracking of fused polymer chains to volatile products.

In this chapter, the minimum temperature for stable operation was delimited depending on the plastic type, feed rate, bed mass, spouting velocity and presence of catalyst. The polymer nature showed a great impact on pyrolysis process hydrodynamic performance. Thus, PMMA and PS required the lowest temperatures to avoid bed defluidization, followed by polyolefins, for which the operating temperature ranged from 500 to 520 °C. It is to note that both PMMA and PS thermal degradation reactions are faster than those of polyolefins, which avoid polymer accumulation in the bed and eases the operation at lower temperatures. In the pyrolysis of PET, a remarkably higher pyrolysis temperature was required to minimize the formation of a stable solid residue of sticky nature covering sand particles. In fact, this solid residue easily forms aggregates with the sand, thus worsening bed performance, promoting the bed collapse.

Regarding the $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$ ratio, an increase in this parameter reduces the temperature required to ensure a good fluidization performance. Thus, the increase of this parameter contributes to the reduction of plastics concentration in the bed, and therefore the thickness of the polymer viscous layer that coats sand particles. Accordingly, $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$ ratio increase hinders the formation of bigger sand/polymer aggregates and minimizes bed defluidization problems.

Moreover, an increase in gas velocity increased the solid circulation rate and turbulence in the bed. In fact, the particles were able to describe longer trajectories as u/u_{ms} ratio is higher. The improvement in the gas-solid contact favors the breaking of aggregates made up of sand and melted plastic, thus allowing a stable operation at lower temperatures.

The use of a spent FCC catalyst promoted cracking reactions that require lower activation energies, and therefore the pyrolysis takes place at lower temperatures. The superior contact with the catalysts reached in the fountain confined spouted bed allowed for a remarkable reduction in stable pyrolysis temperature. Although the novel confinement system has certain limitations for thermal pyrolysis, its performance is outstanding in the catalytic pyrolysis of waste plastics. Thus, the fountain enhanced regime, in which a significant

fraction of the bed is in the fountain, greatly promotes the cracking of fused polymer chains.

4

INFLUENCE OF OPERATING CONDITIONS ON HDPE CATALYTIC FAST PYROLYSIS

Thermochemical conversion technologies for plastics waste recycling are promising alternatives (Lopez et al., 2017a; Al-Salem et al., 2017; Palos et al., 2021; Dogu et al., 2021), as they allow producing fuels and high value-added chemicals, and therefore boosting circular economy by reintroducing these wastes into the production cycle. In addition, pyrolysis addresses one of the disadvantages of mechanical recycling, as it is suitable for treating mixtures of plastics of different nature (Ragaert et al., 2017; Al-Salem et al., 2009; Kumagai, et al., 2020). Regarding the impact on climate change and the depletion of fossil resources, pyrolysis shows clear benefits over energy recovery. Thus, pyrolysis has proven to have 50% lower impact on climate change according to the life cycle assessment carried by Jeswani et al. (2021). The main problems of plastic waste pyrolysis are related to the endothermicity of the process and the low thermal conductivity of plastic materials (Solis and Silveira, 2020; Al-Salem et al., 2017). Thus, a suitable pyrolysis reactor must ensure a high heat transfer rate to the polymer particles to attain their fast heating and melting and high degradation rates, and therefore minimize the secondary reactions associated with excessively high residence times in the reactor.

However, the heat transfer limitations within both the solid and the fused polymer involve a major challenge in the design of the pyrolysis reactor. Therefore, the selection of the reactor is a key factor for ensuring bed isothermicity, with fluidized and conical spouted bed reactors (CSBR) being those with best performance, as they allow high heat and mass transfer rates between phases (Ragaert et al., 2017; Lopez et al., 2017a; Kumagai et al., 2020). Besides, the physical steps of plastic fusion and coating of sand and/or catalyst particles by the molten plastic occur prior to the devolatilization and cracking steps in the process of plastic pyrolysis (Elordi et al., 2011a). Given the sticky nature of the molten plastic, control of these physical steps is essential to avoid bed defluidization by the formation of fused plastic aggregates (Kaminsky, 1995; Bartels et al., 2008; Arena and Mastellone, 2000). Thus, the thickness of the molten plastic on the particle must be below a critical value, which leads to high amounts of beds required in fluidized bed reactors, and therefore large reactor volumes and high gas flow rates and energy requirements (Mastellone and Arena, 2004; Aguado et al., 2005).

The CSBR proved to be a very interesting alternative to fluidized beds, since the vigorous movement of the particles in the bed minimizes the formation of large plastic aggregates, avoiding bed defluidization even under conditions of maximum stickiness (Aguado et al., 2005; Artetxe et al., 2010). In addition, recent modifications of this reactor, such as the incorporation of a draft tube and a fountain confiner, allowed increasing the turbulence of the particles in the bed, and therefore operating under vigorous fluidization regimes, that is,

fountain-enhanced regime (Lopez et al., 2017b). These conditions promote a great fountain expansion with a remarkable increase in fountain height, favoring the contact between the bed particles (sand or catalyst) and the plastic-derived volatiles, as well as improving heat transfer rates (Lopez et al., 2017b; Orozco et al., 2021a). Thus, the CSBR reactor with draft tube and fountain confiner not only allows operating with lower gas flow rates and smaller particle sizes without fine particle entrainment, but also enhances the efficiency of the catalyst due to better contact between the volatiles and the catalyst (Cortazar et al., 2019).

Thermal pyrolysis of polyolefins has been widely studied in the literature and occurs mainly via random radical scission mechanism, and so the product stream contains a wide range of components from permanent gases to solid waxes (Lopez et al., 2017a; Murata et al., 2002; Huang et al., 2010). In this scenario, the use of catalysts has been proposed to increase selectivity towards specific products of interest (Butler et al., 2011; Miandad et al., 2016; Dai et al., 2021). Among the different catalysts, HZSM-5, H β , HY, and HUSY zeolites have been the most studied for plastic pyrolysis (Lopez et al., 2017a), as they are more effective than catalysts with lower acid density and strength, such as amorphous silica-alumina or MCM-41 (Butler et al., 2011). Thus, due to the acidity and shape selectivity of zeolite catalysts, polyolefin pyrolysis can be directed towards a narrow product distribution, that is, polyolefin catalytic cracking over HZSM-5 zeolite leads to a product stream composed by mainly light olefins, whereas cracking over HY zeolite leads to liquid hydrocarbons, and over H β to an intermediate product distribution (Lopez et al., 2017a; Serrano et al., 2012). Spent fluid catalytic cracking (FCC) catalysts have also shown considerable cracking activity in the pyrolysis of plastics, with the additional advantage of avoiding the landfill disposal of this spent catalyst (Elordi et al., 2012b; Onwudili et al., 2019; Salmiaton and Garforth, 2011). In fact, landfilling of this catalyst is becoming more and more expensive and difficult due to its concentration of metals (rare earth, vanadium, or nickel) and the need of pretreatments prior to deposition. Thus, instead of using it as cement additive or recovering the metals, reusing it as cracking catalyst is a highly interesting alternative (Ferella et al., 2016). Moreover, the development of a process for HDPE catalytic pyrolysis on spent FCC catalyst is of great significance from an environmental and sustainability viewpoint, with excellent perspectives for full-scale implementation.

The main aim of Chapter 4 is to analyze the performance of a CSBR provided with a draft tube and fountain confiner in the catalytic pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) over a spent FCC catalyst and determine the role of main process conditions. The experiments were carried out in a bench scale

plant described in Section 2.2 and the experimental procedure followed is explained in Section 2.3 (Section 2.3.1). Thus, in Section 4.1 the effect of space-time on the product distribution is analyzed. Moreover, Section 4.2 analyzes the effect of temperature in the range of 475 to 600 °C. Finally, Section 4.3 discusses the most relevant results of this chapter.

4.1. EFFECT OF SPACE-TIME ON PRODUCT DISTRIBUTION

The role played by catalysts space-time was studied at 550 °C. The plastic feed rate was of 1 g min⁻¹ and the amounts of catalyst used were of 7, 15, 30, and 45 g. Accordingly, the tested values of space-time were of 7, 15, 30, and 45 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹, respectively. The bed was made of sand and catalyst mixtures, with its total amount being of 150 g in all cases.

Figure 4.1 shows the effect of space-time on the product distribution obtained in the continuous catalytic pyrolysis of HDPE at 550 °C using the spent FCC catalyst. To ease the understanding of the results, the products have been grouped into four categories: C₁–C₄ gas fraction (light olefins and light alkanes); C₅–C₁₁ hydrocarbons; C₁₂–C₁₈ hydrocarbons; and C₁₉₊ or waxes. Waxes are made up of long-chain hydrocarbons (linear or branched) heavier than C₁₉, which are solid compounds at room temperature. As observed in Figure 4.1, the spent FCC catalyst still had significant cracking activity, as the yield of waxes, which are thermal pyrolysis products formed by primary devolatilization reactions (Aguado et al., 2002; Rodríguez-Luna et al., 2021; Li et al., 2020), was negligible above 15 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹. The catalytic activity of the spent FCC catalyst was enhanced by this reactor configuration, that is, the joint use of a draft tube and a fountain confiner in the CSBR allows operating with smaller catalyst particles, and therefore promoting catalyst efficiency. On the one hand, as the catalyst particle was finer, external surface by mass unit was higher, which improves the contact between the molten plastic and the catalyst, and therefore accelerates the degradation rate (Gao et al., 2021b; Lee and Park, 2018). On the other hand, a vigorous fluidization pattern (enhanced fountain regime) was attained with great development of the fountain region, which greatly increased the contact between the plastic derived volatiles and the catalyst, thereby improving the cracking efficiency (Cortazar et al., 2018b, 2019). Moreover, the volatiles formed were forced to flow down from the fountain top to the lower end of the confiner, which increased their contact time with the catalyst, and therefore the catalyst performance. Thus, although waxes were the main products using a space-time of 7 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹, light hydrocarbons are obtained with space-times above 15 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹, with the C₅–C₁₁ fraction being the main one.

It should be pointed out that the use of a space-time of 7 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹ showed a limited cracking activity when compared with the results obtained in the thermal pyrolysis of the same plastic in a CSBR (Elordi et al., 2011a). However, an increase in space-time from 7 to 15 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹ reduced the yield of waxes from 66 wt % to zero, whereas the yield of C₁–C₄ gas fraction, C₅–C₁₁ hydrocarbons, and C₁₂–C₁₈ hydrocarbons increased considerably from

9.6, 17.9, and 6.4 wt % to 25.5, 56.4, and 18.1 wt %, respectively. Moreover, a space-time above $15 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ led to severe cracking, with the yield of $\text{C}_1\text{-C}_4$ gas fraction increasing to 28.6 wt % in detriment of the $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ hydrocarbon fraction, which decreases to 51.6 wt % when a space-time of $45 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ was used.

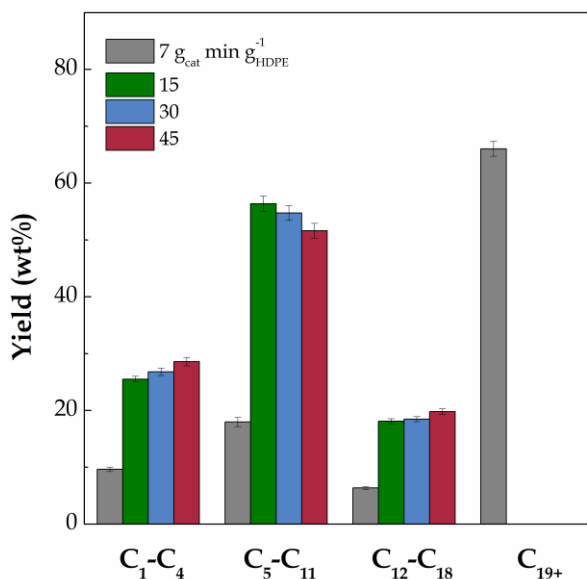


Figure 4.1. Effect of space-time on the product distribution obtained in the catalytic pyrolysis of HDPE over the spent FCC catalyst at $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

As aforementioned, the FCC catalyst consists of HY zeolite agglomerated with various binders and promoters. Thus, the main active component of the catalyst is the HY zeolite, although the surface of the matrix will also provide acidity and the large compounds will be pre-cracked in the meso- and macropores of the matrix (Miandad et al., 2016; Vogt and Weckhuysen, 2015). Consequently, an increase in space-time leads mainly to more accessible zeolite active sites in the reaction medium, favoring catalytic cracking over thermal cracking and increasing the yield of light hydrocarbons. Similarly as in this chapter, Abbas-Abadi and Haghghi (2017) reported that an increase in space-time when catalyst/polymer ratio is low leads to an increase in the liquid yield, whereas an increase when this ratio is above 20 wt % causes the cracking of liquid products to gaseous ones. Akpanudoh et al. (2005) observed the same trend in PE cracking over USY zeolite. That is, below 7% acidity value the lack

of acid sites causes incomplete polymer conversion to liquid products, but above 7% acidity the liquid yield decreases due to excessive cracking, leading to an increase in the gas yield.

The effect of space-time on the individual gas products is shown in Figure 4.2. As observed, the gas fraction is mainly composed of light olefins, with butene being the main compound in the space-time range studied. Besides, an increase in space-time above $7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ affects mostly ethylene, propylene, and butene yields, but hardly affects their selectivity. The catalytic cracking takes place by the formation of carbocations over the acid sites and their subsequent cracking by random or preferentially end-chain cracking, which leads to the formation of light olefins (Serrano et al., 2012). Thus, an increase in space-time from 15 to $45 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ increases the yield of ethylene from 0.9 to 1.8 wt %, propylene from 7.9 to 8.6 wt %, and butenes from 9.7 to 11.2 wt %. However, although bimolecular cracking is not sterically limited inside HY pores, a low extent of hydrogen transfer reactions was observed, which is presumably due to the moderate acidity of the FCC spent catalyst. Thus, the maximum yields of butane, propane, ethane, and methane were 5.7, 1.1, 0.7, and 0.6 wt %, respectively.

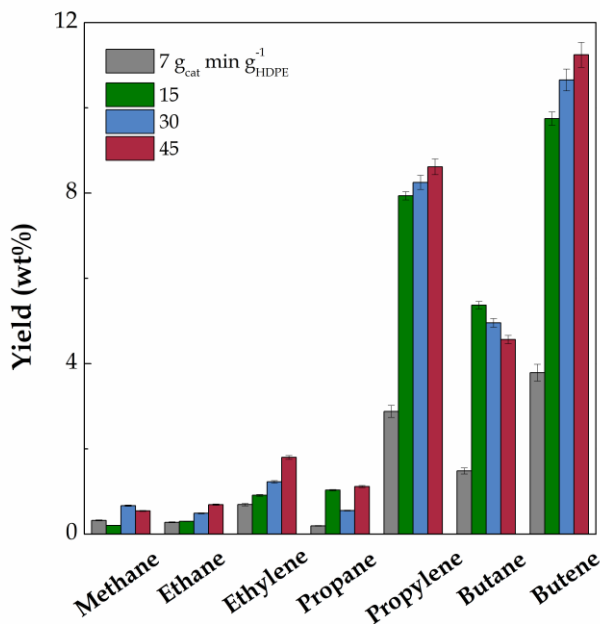


Figure 4.2. Effect of space-time on the individual gaseous (C_1 – C_4) compounds at 550 °C.

Figure 4.3 shows the effect of space-time on C₅–C₁₁ hydrocarbons ordered according to their carbon atom number (Figure 4.3a) and chemical structure (Figure 4.3b). As observed, the C₅–C₁₁ fraction is made up of mainly olefin hydrocarbons, which account for more than 35 wt % when space-time is higher than 7 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹. Furthermore, space-time has no considerable effect on the nature of C₅–C₁₁ hydrocarbons. Thus, the main compounds are C₅ and C₆ olefins formed by the primary cracking of the polymer, and they hardly undergo secondary reactions, such as hydrogenation to form paraffins or cyclization and aromatization reactions to form aromatic compounds. It should be noted that this aromatic fraction includes valuable chemicals, such as BTX (benzene, toluene, and xylenes). However, the yield of aromatics obtained (8 wt %) was slightly higher than that commonly observed in the thermal pyrolysis of HDPE at 550 °C (Elordi et al., 2011a; Williams and Williams, 1999b) which is presumably due to the cyclization and aromatization reactions promoted to a certain extent within the zeolite pores by HY shape selectivity (Lee et al., 2002). This high concentration of olefins and relatively low concentration of aromatics in the C₅–C₁₁ fraction is characteristic of the spent FCC catalyst (Elordi et al., 2012a; Akpanudoh et al., 2005; Lee et al., 2002), which is mainly explained by the low hydrogen transfer capacity of this catalyst, and also evident in the C₁–C₄ fraction composition.

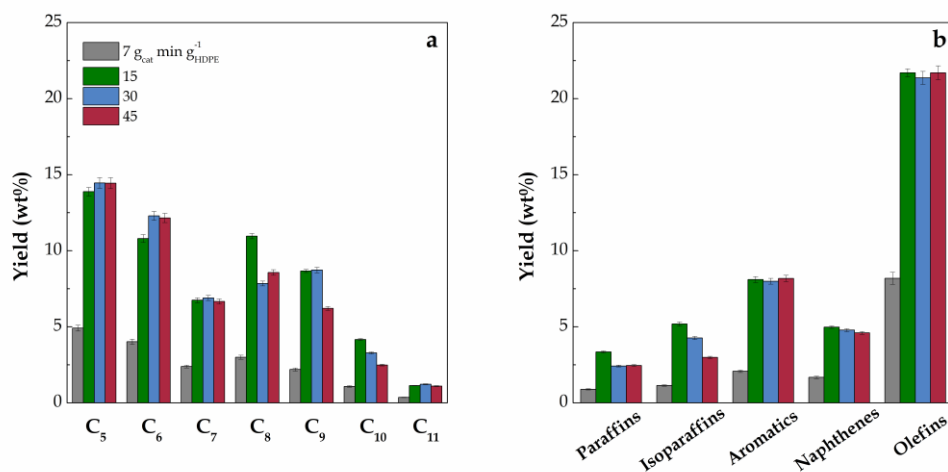


Figure 4.3. Effect of space-time on C₅–C₁₁ compounds sorted according to their (a) carbon atom number and (b) chemical structure at 550 °C.

The main drawback of the C₅-C₁₁ fraction for incorporating into the refinery gasoline pool lies in its high olefin content. Its content in the gasoline is limited to 18 vol % by the EU legislation (2009) to avoid polymerization and the subsequent gum formation problems. However, the low aromatic content and the absence of sulfur (limited to 35 vol % and 10 ppm, respectively) makes this fraction interesting for incorporation into the refinery gasoline pool, even though it may require a mild upgrading to reduce olefin content (Butler et al., 2011; Kassargy et al., 2019). Moreover, the research octane number (RON) index (Anderson et al., 1972) of the C₅-C₁₁ hydrocarbon fraction is in the 88-90 range, with this value increasing slightly from 88.4 to 90.0 when space-time is increased from 7 to 45 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹, which is consistent with the similar composition of the C₅-C₁₁ fraction obtained in all runs.

Table 4.1. Detailed composition of the oil obtained in catalytic pyrolysis of HDPE under different space-time values.

Compound	Space-time ($\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$)			
	7 %	15 %	30 %	45 %
Pentenes	3.59	8.88	9.99	10.5
Hexane	0.36	1.00	1.05	1.07
Hexenes	2.19	5.25	6.54	6.73
Benzene	0.24	0.51	0.60	0.72
Heptenes	1.10	2.96	2.41	2.23
Toluene	0.35	1.12	1.66	1.76
Octane	0.08	0.11	0.14	0.15
Octenes	0.77	2.29	1.28	1.41
Xylenes	0.34	1.50	1.54	1.51
Ethyl benzene	0.38	2.14	1.61	1.54
Nonane	0.29	1.56	0.93	0.94
Nonenes	0.28	1.44	0.56	0.49
Propyl benzene	0.09	0.42	0.34	0.37
Ethyl methyl benzene	0.23	0.82	0.77	0.83
Trimethyl benzene	0.16	0.46	0.68	0.54
Decane	0.06	0.52	0.15	0.15
Decenes	0.16	0.57	0.19	0.12
Diethyl benzene	0.08	0.24	0.14	0.31
Methyl propyl benzene	0.05	0.25	0.20	0.21
Ethyl dimethyl benzene	0.08	0.14	0.16	0.14
Tetramethyl benzene	0.07	0.00	0.28	0.23
Undecane	0.09	0.19	0.15	0.15
Undecenes	0.10	0.54	0.40	0.27
Isoparaffins	1.14	5.24	4.27	2.99
Naphthenes	1.67	5.03	4.78	4.60
Non identified	3.99	13.2	13.9	11.7
C₅-C₁₁	18.0	56.4	54.7	51.6

Table 4.1. Continued.

Compound	Space-time ($\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$)			
	7 %	15 %	30 %	45 %
Dodecane	0.07	0.43	0.36	0.34
Dodecene	0.03	1.00	0.70	0.71
C ₁₂ not identified	0.81	2.65	2.23	1.40
Tridecane	0.21	0.48	0.33	0.54
Tridecene	0.07	0.40	0.14	0.26
C ₁₃ not identified	0.65	3.08	3.07	1.98
Tetradecane	0.14	0.40	0.26	0.36
Tetradecene	0.05	0.44	0.09	0.11
C ₁₄ not identified	0.55	2.22	1.49	0.56
Pentadecane	0.13	0.39	0.32	0.44
Pentadecene	0.09	0.21	0.19	0.25
C ₁₅ not identified	0.64	1.49	3.58	3.11
Hexadecane	0.19	0.23	0.28	0.40
C ₁₆ not identified	0.67	1.29	1.42	1.93
Heptadecane	0.19	0.13	0.31	0.49
Heptadecene	0.13	0.16	0.16	0.43
C ₁₇ not identified	0.58	0.73	1.25	1.77
Octadecane	0.32	0.43	0.48	0.98
C ₁₈ not identified	0.87	1.94	1.79	3.71
C₁₂-C₁₈	6.37	18.1	18.5	19.8

4.2. EFFECT OF TEMPERATURE ON PRODUCT DISTRIBUTION

The influence of temperature on the HDPE catalytic pyrolysis was studied in the 475 to 600 °C range. Thus, the minimum temperature was established according to the results obtained in the previous chapter, in which bed defluidization was analysed, specifically in Section 3.2.4. The maximum temperature was established considering the limitations of the experimental unit and the energy requirements of the process at high temperatures.

Figure 4.4 shows the effect of temperature when operating with a space-time of $15 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ on the product distribution obtained in the pyrolysis of HDPE over the FCC catalyst. The CSBR allows operating in continuous mode at low temperatures without defluidization problems. Thus, this technology ensures a vigorous cyclic movement of bed material, which avoids the formation of large agglomerates of molten plastic with the particles. Besides, when a catalyst is used in situ, cracking takes place with lower activation energy and higher reaction rate, and thus at lower temperature. Accordingly, continuous PE catalytic pyrolysis can be carried out at 475 °C without operational problems. However, a high wax yield (49.5 wt %) is still obtained at 475 °C, whose conversion is enhanced as temperature, and therefore the cracking activity of FCC spent catalyst is increased. Thus, above 500 °C, waxes are almost fully cracked to lighter compounds, with their yield being negligible above 550 °C. As observed in Figure 4.4, the cracking of waxes leads mainly to the formation of C₅–C₁₁ hydrocarbons, reaching a maximum yield of 61.2 wt % at 500 °C. Nevertheless, an increase in temperature from 500 to 600 °C leads to severe cracking reactions enhancing the formation of C₁–C₄ gas fraction due to the cracking of C₅–C₁₁ hydrocarbons. Thus, the gas yield increased from 19.8 to 27.8 wt % and that of the C₅–C₁₁ fraction decreased from 61.2 to 54.1 wt % when temperature was increased from 500 to 600 °C. Temperature hardly affects the yield of C₁₂–C₁₈; that is, this yield increased slightly at low temperatures and was almost constant when temperature was increased above 500 °C.

This effect of temperature on product yields in the catalytic pyrolysis of HDPE is explained by the endothermic nature of the cracking reactions. Thermal pyrolysis of polyolefins involves significant differences in the reaction mechanisms (Harmon et al., 2021) and in the chemical structure of the degradation products, as is the case of highly branched polypropylene (PP)-derived hydrocarbons in relation to those obtained from PE. However, these differences are less significant under catalytic pyrolysis conditions (Elordi et al., 2011b). Santos et al. (2019) also observed that temperature had great effect

on the product distribution obtained in the thermal and catalytic cracking. Thus, they observed incomplete PE and PP degradation using USY catalyst at 400 °C and an increase in the liquid and gaseous fractions as temperature is increased, which is due to the enhancement of C–C bond cracking at high temperatures. Lin and Yang carried out PP pyrolysis in a fluidized bed reactor over a FCC catalyst in the 330–450 °C range (Lin and Yang, 2007a). Although they observed a solid residue even at the highest temperature studied (presumably due to incomplete PP conversion), they reported similar trends to those obtained in this work for the gas and liquid fractions. Thus, the main product fraction obtained was the C₅–C₉ one, which they attributed to the primary products from the cracking of the large hydrocarbons formed in the PP volatilization step. Besides, they also observed that an increase in pyrolysis temperature led to a more severe cracking of these primary products, thereby decreasing the liquid yield to form C₁–C₄ hydrocarbons.

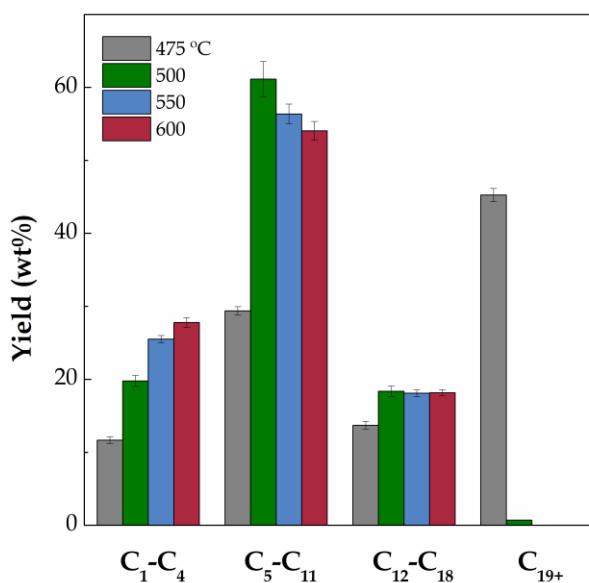


Figure 4.4. Effect of temperature on the product distribution obtained in the catalytic pyrolysis of HDPE over the spent FCC catalyst at 15 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹.

Figure 4.5 shows the effect of temperature on the C₁–C₄ gas fraction composition. As observed in the temperature range studied, the gas fraction is mainly formed by light olefins, with butene being the main compound, whose yield increased from 4.4 to 10.4 wt % when temperature was raised from 475 to 600 °C. Likewise, the yield of ethylene and propylene increased when temperature was increased, reaching maximum values of 2.4 and 8.7 wt %, respectively, at 600 °C.

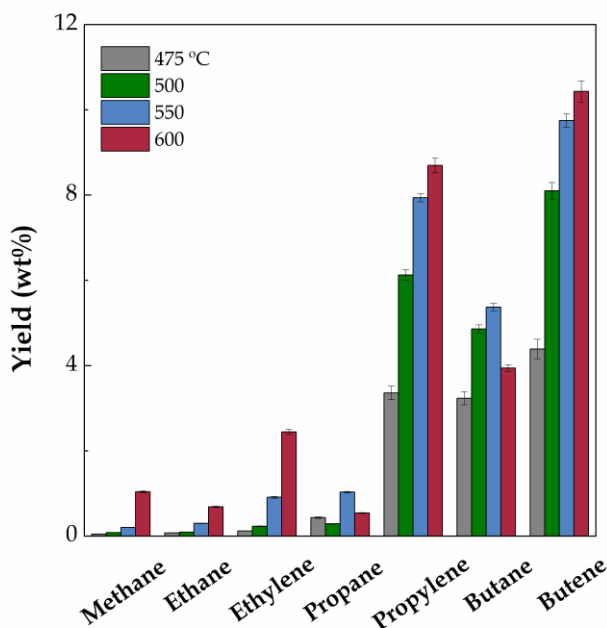


Figure 4.5. Effect of temperature on the individual gaseous (C₁–C₄) compounds at 15 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹.

An increase in temperature not only increases the yield of the three light olefins but also has certain influence on their selectivity. Thus, the ethylene/butene ratio increases from 0.03 to 0.23 when temperature is increased from 475 to 600 °C. This olefin redistribution is related to oligomerization-cracking reactions occurring in the presence of the acid catalyst, as ethylene selectivity is favored by an increase in both catalyst acidity and temperature (Rahimi and Karimzadeh, 2011; Arandes et al., 2000).

Regarding the light paraffins fraction, an overall low yield of this fraction is observed due to the low extent of hydrogen transfer reactions, which are

limited by the moderate acidity of the FCC catalyst. However, butane and propane yields reached maximum values of 5.4 and 1.0 wt % at 550 °C and decreased to 3.9 and 0.5 wt %, respectively, when temperature was raised to 600 °C. In contrast, the yields of methane and ethane increased as temperature was increased, with that of methane yield being especially remarkable at 600 °C. Methane and ethane formation is due to the overcracking reactions promoted at high temperatures, which is a general trend reported in previous literature by other authors in the catalytic pyrolysis of different waste plastics and mixtures of plastics over FCC spent catalysts (Onwudili et al., 2019; Zhang et al., 2014; Lin and Yang, 2007b).

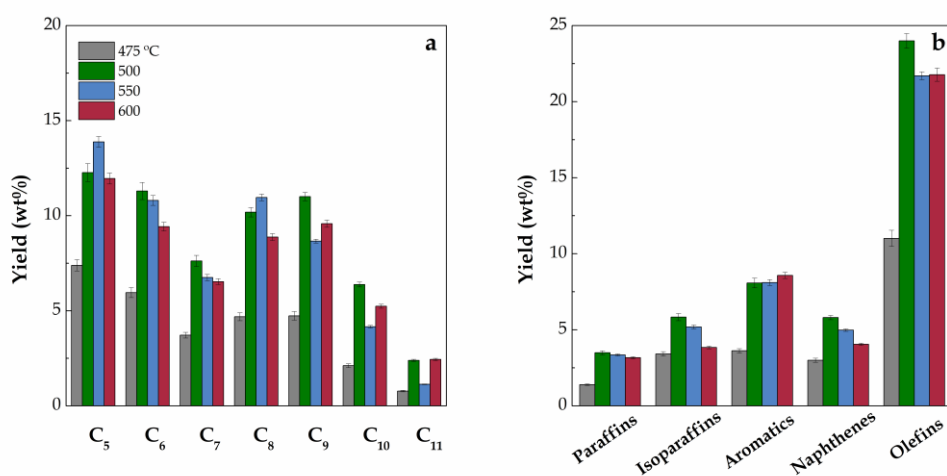


Figure 4.6. Effect of temperature on C₅–C₁₁ compounds sorted according to their (a) carbon atom number and (b) chemical structure at 15 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹.

The effect of temperature on C₅–C₁₁ hydrocarbons is shown in Figure 4.6, ordered according to their carbon atom number (Figure 4.6a) and chemical structure (Figure 4.6b). It can be observed that the C₅–C₁₁ fraction is mainly composed of olefin hydrocarbons, with their yield being higher than 20 wt % above 500 °C. On the one hand, it can be clearly seen that an increase in temperature from 475 to 500 °C (the temperature range in which the cracking of waxes is enhanced, Figure 4.4) led to the formation of mainly olefin hydrocarbons as primary products in the catalytic cracking of waxes over the spent FCC catalyst. Although to a lower extent, this temperature increase from 475 to 500 °C also enhanced hydrogen transfer, Diels-Alder cyclization, and aromatization reactions to form paraffins, naphthenes, and aromatics. On the

other hand, an increase in temperature above 500 °C not only favors the cracking of C₅–C₁₁ hydrocarbons to give light hydrocarbons (C₁–C₄ fraction), but also secondary aromatization reactions. Thus, an increase in temperature from 500 to 600 °C decreased the yield of olefins, paraffins, isoparaffins, and naphthenes from 24.0, 3.5, 5.8, and 5.8 wt % to 21.8, 3.2, 3.8, and 4.0 wt %, respectively, whereas the yield of aromatic hydrocarbons remained almost constant (i. e., it increased slightly from 8.1 to 8.6 wt %).

The results obtained in this chapter are consistent with other studies of HDPE pyrolysis over FCC catalysts. Abbas-Abadi et al. (2013) studied HDPE catalytic pyrolysis in a stirred reactor over an FCC catalyst and observed that the carbon number distribution shifts to lighter hydrocarbons as temperature is increased. Thus, they obtained a maximum gas yield (19.2 wt %) at 510 °C, which was the maximum temperature studied. Besides, the liquid fraction obtained was mainly composed of olefin hydrocarbons, and the aromatic fraction increases when temperature is raised as a consequence of Diels-Alder cyclization and aromatization reactions. The amount of aromatics they obtained (9.6 wt % at 510 °C) is slightly higher than that obtained in this thesis, presumably due to the higher residence time used.

As mentioned above, the main drawback for incorporating the C₅–C₁₁ fraction obtained into the refinery gasoline pools lies in its high olefin content, which is limited by the UE legislation to 18 vol % (European Commission, 2009). Accordingly, this fraction may be processed in hydrocracking units for reducing aromatic and olefin content (Palos et al., 2021). In this case, the RON index (Anderson et al., 1972) of the C₅–C₁₁ fraction obtained is in the 87–88 range and is hardly influenced by the reaction temperature. Thus, temperature affects the yield of products, but has only a slight influence on the composition of the C₅–C₁₁ fraction.

Table 4.2. Detailed composition of the oil obtained in catalytic pyrolysis of HDPE at different temperatures.

Compound	T (°C)			
	475 %	500 %	550 %	600 %
Pentenes	4.21	7.54	8.88	8.47
Hexane	0.44	1.00	1.00	0.85
Hexenes	2.94	5.94	5.25	5.15
Benzene	0.20	0.43	0.51	0.66
Heptenes	1.64	3.83	2.96	2.80
Toluene	0.40	0.87	1.12	1.39
Octane	0.05	0.23	0.11	0.24
Octenes	1.21	2.82	2.29	2.02
Xylenes	0.61	1.39	1.50	1.38
Ethyl benzene	0.77	1.50	2.14	1.56
Nonane	0.71	1.33	1.56	1.26
Nonenes	0.49	1.79	1.44	1.54
Propyl benzene	0.20	0.56	0.42	0.53
Ethyl methyl benzene	0.50	1.21	0.82	0.86
Trimethyl benzene	0.45	0.90	0.46	0.84
Decane	0.07	0.65	0.52	0.58
Decenes	0.35	1.13	0.57	0.87
Diethyl benzene	0.15	0.29	0.24	0.25
Methyl propyl benzene	0.09	0.23	0.25	0.31
Ethyl dimethyl benzene	0.14	0.29	0.14	0.43
Tetramethyl benzene	0.10	0.40	0.00	0.37
Undecane	0.13	0.28	0.19	0.24
Undecenes	0.18	0.94	0.54	0.92
Isoparaffins	3.42	5.83	5.24	3.84
Naphthenes	3.00	5.81	5.03	4.05
Non identified	6.94	13.9	13.2	12.7
C₅-C₁₁	29.4	61.2	56.4	54.1

Table 4.2. Continued.

Compound	T (°C)			
	475 %	500 %	550 %	600 %
Dodecane	0.26	0.47	0.43	0.58
Dodecene	0.31	0.76	1.00	0.82
C ₁₂ not ident.	0.97	3.08	2.65	2.06
Tridecane	0.32	0.36	0.48	0.39
Tridecene	0.20	0.14	0.40	0.13
C ₁₃ not ident.	1.29	4.67	3.08	4.26
Tetradecane	0.25	0.35	0.40	0.26
Tetradecene	0.06	0.10	0.44	0.19
C ₁₄ not ident.	1.90	2.61	2.22	1.32
Pentadecane	0.22	0.22	0.39	0.28
Pentadecene	0.06	0.20	0.21	0.31
C ₁₅ not ident.	1.28	1.15	1.49	0.86
Hexadecane	0.16	0.21	0.23	0.59
C ₁₆ not ident.	2.02	1.66	1.29	1.88
Heptadecane	0.26	0.33	0.13	0.53
Heptadecene	0.10	0.20	0.16	0.11
C ₁₇ not ident.	1.53	0.70	0.73	0.84
Octadecane	0.49	0.20	0.43	0.35
C ₁₈ not ident.	2.01	0.94	1.94	2.41
C₁₂-C₁₈	13.69	18.4	18.1	18.2

4.3. DISCUSSION

In order to understand the results obtained in HDPE catalytic cracking on FCC spent catalyst the reaction mechanism should be carefully considered. It is to note that in situ catalytic pyrolysis process includes different reaction steps and several homogeneous and heterogeneous reactions. Thus, catalytic pyrolysis of HDPE occurs through the following general steps (Elordi et al., 2011a): i) polymer melting; ii) coating of catalyst particles with fused plastic; iii) fused plastic pyrolysis and iv) catalytic cracking of fused plastic and pyrolysis volatiles. Moreover, secondary reactions in the gas phase may also take place in the waste plastics catalytic pyrolysis. However, the conditions attained in the CSBR, i.e., short residence times, high heating rates, and relatively low reaction temperatures, limit the extent of these secondary reactions (Hernandez et al., 2007a; Butler et al., 2011).

Prior to the cracking steps involving the molten plastic, in situ catalytic cracking of HDPE involves the physical steps of plastic melting and coating of catalyst particles by the fused plastic. These physical steps are conditioned by the low thermal conductivity of the polymer and the sticky nature of the fused plastic material. Therefore, a suitable reactor is essential for operating in continuous mode without operational problems and ensuring high reaction rates (Lopez et al., 2017a). Moreover, the type of reactor also plays an important role on the catalytic steps, i.e., the contact of the fused plastic with the catalyst particles, as well as the residence time and the contact time of the volatiles formed with the catalyst are key factors on the catalyst efficiency.

The CSBR provided with a draft tube and a fountain confiner used in this work has excellent features for plastics catalytic cracking involving both the physical and the catalytic cracking steps. Thus, it eases fast melting and degradation without operational problems. Moreover, the use of the fountain confiner leads to the following advantages in the cracking steps: i) allows working with fine catalyst particles (90-150 μm in this study), and so favoring the contact between the catalyst particles and the fused plastic and ii) improves the cracking in the fountain region by forcing the volatiles formed to flow down from the fountain top to its bottom before leaving the confiner (Lopez et al., 2017a; Cortazar et al., 2018b, 2019).

Elordi et al. (2012b) carried out the catalytic pyrolysis of HDPE over a spent FCC catalyst in a CSBR with neither fountain confiner nor draft tube. It is to note that they agglomerated the spent FCC catalyst with bentonite to increase its particle size, and so avoid the entrainment of fine catalyst particles. Thus, they used a space-time of $30 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$, which corresponds to 6 wt % of

HY zeolite. Concerning the amount of HY zeolite in each case, the space-time value of $30 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ used by Elordi et al. (2012b) involves a similar amount as the value of $15 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ used in this work. Therefore, an increase in the volatile residence time within the reactor and the contact time of the catalyst with the polymer derived pyrolysis volatiles in the fountain (associated with the use of the fountain confiner) increases significantly the catalytic efficiency. Thus, approximately 10 wt % waxes has been obtained without the fountain confiner at 500 °C, which are almost completely cracked using a fountain confiner, as proven in this study.

Regarding the cracking steps involving the molten HDPE (summarized in Figure 4.7), the molten plastic macromolecules that have coated the bed particles (sand and FCC catalyst) are cracked mainly via random scission mechanism (Levine and Broadbelt, 2009) to yield long chain hydrocarbons or via end-chain scission to yield lighter hydrocarbons (Murata et al., 2002; Serrano et al., 2012). The first one is the main pathway of thermal cracking and leads to waxes, which are HDPE pyrolysis primary products. This formation of primary products via random scission or end-chain scission mechanism (Ueno et al., 2010) also occurs when a catalyst is used in situ, as the fused HDPE coating the particles initiates its cracking via thermal mechanism. On the other hand, catalytic cracking starts through the formation of a carbenium ion by the addition of a hydride ion to an olefin on Brønsted acid sites or the abstraction of a hydride ion to a paraffin on Lewis acid sites (Corma and Orchillés, 2000). The mechanism of cracking (thermal and catalytic) also includes the reactions of isomerization, hydrogen transfer, cyclization, aromatization or condensation with their enhancement or inhibition being conditioned by the operating conditions, acidity and the shape selectivity of each catalyst (Arabiourrutia et al., 2020; Mark et al., 2020). In this study, an increase in space-time and temperature not only enhances the initial pathways of devolatilization and cracking of waxes, but also the secondary reactions of cracking, isomerization, hydrogen transfer, cyclization and aromatization, which lead to the formation of light hydrocarbons, isoparaffins, paraffins, naphthenes and aromatic compounds, respectively. However, it is to note that the moderate acidity of the spent FCC catalyst limits the extension of these secondary reactions to produce low values products.

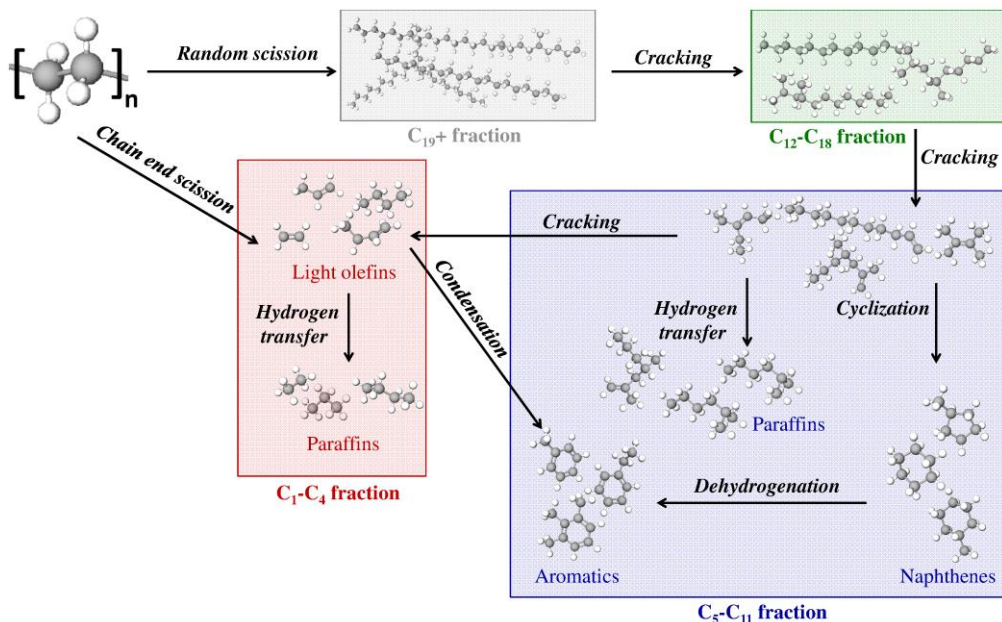


Figure 4.7. Main reaction pathways in the HDPE catalytic cracking over FCC spent catalyst.

Therefore, the excellent performance of the conical spouted bed reactor (CSBR) has been proven for continuous catalytic pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) over a spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst with high selectivity towards gases (C_1-C_4) rich in light olefins and gasoline fraction (C_5-C_{11}). The good features of this reactor, such as the vigorous cyclic movement of the particles in the bed and the high heat and mass transfer rates, are enhanced by the use of a fountain confiner and a draft tube (Cortazar et al., 2018b, 2019). Besides, the use of these devices allows handling fine catalyst particles in the bed without elutriation problems, which considerably improves the contact between the catalyst and the fused plastic material. Moreover, the fountain confiner allows for improving volatile residence time within the reactor, thus increasing catalyst efficiency and the control over reaction mechanism (Cortazar et al., 2018b). On top of that, the short residence time in the reactor allows for a good control of the extent of secondary reactions.

On the other hand, the suitable catalytic activity of the spent FCC catalyst for HDPE cracking was demonstrated. In fact, the yield of waxes (thermal cracking primary products) is negligible above 550 °C when a space-time of 15 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ is used. Moreover, the obtained products have a remarkable commercial interest, as is the case of light olefins, especially propylene and butenes, and liquid fuels in the range of gasoline and diesel.

In addition to the above, a considerable effect of space-time has been observed, mainly enhancing the cracking reactions as space-time is increased and therefore increasing the yield of $\text{C}_1\text{--C}_4$ gases by cracking of $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ hydrocarbons. However, in the range studied, space-time hardly affects the secondary reactions of isomerization, hydrogen transfer, cyclization and aromatization.

Temperature significantly affects the primary cracking reactions, as well as the secondary reactions. On the one hand, in the lower range of temperature, an increase in this variable leads to the enhancement of mainly cracking reactions, with the yield of waxes being almost negligible at 500 °C. On the other hand, an increase in isoparaffins, paraffins, naphthenes and aromatics with temperature is evidence that it enhances isomerization, hydrogen transfer, cyclization, and aromatization reactions. In addition, an increase in temperature above 550 °C enhances oligomerization-cracking reactions, with the selectivity of ethylene being especially increased among the three light olefins. A slight increase in light paraffins is also observed at high temperatures, which is evidence of overcracking reactions.

5

OXIDATIVE CATALYTIC FAST PYROLYSIS OF HDPE

The full-scale development of waste plastic pyrolysis is conditioned by certain operational challenges, which are mainly associated with the low thermal conductivities and sticky natures of plastics, as well as the endothermic nature of the pyrolysis process. The challenges associated with plastics physical problems, especially, bed defluidization was addressed in Chapter 3. Therefore, the main aim of this chapter is to step forward in the challenges involving heat supply to the pyrolysis reactor in plastic pyrolysis. Thus, autothermal operation by cofeeding air with the fluidizing agent is proposed as an easy heat supply solution and progress towards the scaling up of this process.

In fact, as the scale of the process is larger, the heat supply to the pyrolysis reactor is more difficult (Bridgwater, 2012). This is mainly because heat demand for plastic pyrolysis is closely related to their volume, whereas heat transfer is limited by the reactor surface (Huang et al., 2020). Moreover, the poor thermal conductivities of plastics may also condition the heat transfer inside the reactor. However, autothermal operation ensures a well distributed heat release within the whole reactor by the combustions of the plastic materials or their derived volatiles, and has the additional advantage of in situ regeneration of the catalyst by coke combustion due to the presence of oxygen in the reaction environment.

This strategy has been commonly applied in biomass pyrolysis (Huang et al., 2020). However, biomass oxidative pyrolysis studies are in an early stage, as they are commonly performed in small lab scale reactors or thermogravimetric analyzers (TGA), in which the influence of oxygen on reaction kinetics is analyzed (Huang et al., 2020). In addition, some relevant studies have been reported in different reactor designs operating in continuous regime. Among them, fluidized bed reactors are the most used ones (Li et al., 2014; Polin et al., 2019), although fixed beds (Daouk et al., 2017) and spouted beds (Amutio et al., 2012b) have also been proposed for biomass oxidative pyrolysis. In spite of the promising results obtained in the oxidative pyrolysis of biomass, i.e., significant improvements in bio-oil and char quality (Huang et al., 2020), this process has not been studied for plastic valorization. Accordingly, this chapter deals with fast oxidative pyrolysis on a spent cracking catalyst for the valorization of waste plastics in a conical spouted bed reactor by operating in continuous regime.

The aim of Chapter 5 is to determine the influence of oxygen addition on the catalytic pyrolysis of HDPE over a spent FCC catalyst in a CSBR provided with a draft tube and fountain confiner. The experiments were carried out in a bench scale plant described in Section 2.2 and experimental procedure

followed is explained in Section 2.3 (Section 2.3.2). Thus, the amount of oxygen needed for autothermal operation is determined in Section 5.1. Furthermore, Section 5.2 analyzes the effect of oxygen addition on the distribution of product yields (Section 5.2.1), the composition of the gaseous stream (Section 5.2.2) and the composition of the liquid one (Section 5.2.3.) Finally, Section 5.3 discusses the most relevant results shown in Section 5.2.

5.1. DETERMINATION OF ER VALUES FOR AUTOTHERMAL OPERATION

The heat requirement of the process should be determined in order to fix the ER values required to attain autothermal operation. Thus, the heat required in the process is due to mainly three facts: i) the energy required to heat the fluidizing gas to the pyrolysis temperature, ii) the energy associated with heating, degradation, and devolatilization of the polymer, and iii) energy losses. Accordingly, the energy produced in the partial combustion of the plastic must account for the mentioned requirements.

$$\begin{aligned} \text{Combustion heat} = & \text{Energy for fluidizing gas} + \text{Energy for plastics} \\ & + \text{Energy loses} \end{aligned} \quad (5.1)$$

The heat released by combustion reactions was assumed to be only due to the combustion of HDPE and not to the pyrolysis volatiles.

$$\text{Combustion heat} = F \times ER \times \text{HHV}_{\text{HDPE}} \quad (5.2)$$

where F is the mass flow rate of the continuous plastic feed into the reactor, ER the equivalence ratio, and HHV_{HDPE} the higher heating value of the polymer used.

The energy required to heat the fluidizing gas stream may be determined based on the flow rate, composition, and change in temperature of the gaseous stream,

$$\text{Energy of fluidizing gas} = G \sum_{i=1}^i (x_i C_{p,i}) \Delta T \quad (5.3)$$

where G is the gas flow rate, x_i the mass fraction of each compound in the fluidizing gas stream, and $C_{p,i}$ their corresponding heat capacities. Although the temperature range considered is rather wide, from room temperature to 550 °C, it is reasonable to assume constant C_p values. Thus, a gas flow rate of 6.5 L min⁻¹ was used under the studied conditions. Therefore, the energy

required to heat this stream from room temperature to pyrolysis conditions (550 °C) is approximately 4360 J min⁻¹.

However, estimations of the heat associated with plastic heating and pyrolysis are much more complex. Different theoretical and experimental approaches have been proposed in the literature for determining this heat. Furthermore, the estimations depend on pyrolysis conditions, especially heating rate (Bruns and Ezekoye, 2014; Mazloum et al., 2021). Accordingly, the extrapolation of the values determined under low heating rates to fast pyrolysis conditions is a challenging task.

Stoliarov and Walters (2008) used differential scanning calorimetry (DSC) and determined experimentally the evolution of heat capacities with temperature for different polymers and the overall heats associated with the melting and degradation steps. Thus, in the case of HPDE, the overall heat requirement determined by these authors is 2510 J g⁻¹. The methodology developed by Agarwal and Lattimer (2012) was also based on the DSC technique. However, these authors determined the heats associated with each step involved in the pyrolysis of several materials and estimated an overall heat of 1940.9 J g⁻¹ for HDPE. Moreover, Staggs (2004) determined heats in the 1826-2981 J g⁻¹ range. Considering the values reported in the recent literature, an average value of 2200 J g⁻¹ was considered for polymer heating and degradation. Given that the plastic feed rate was 1 g min⁻¹, the heat flow required to heat and devolatilize the polymer is 2200 J min⁻¹.

Accordingly, the overall heat requirement without considering heat losses is around 6500 J min⁻¹, i.e., the addition of the heat required for gas stream heating and polymer heating and degradation. Assuming a combustion enthalpy of 43000 J g⁻¹ for HDPE, the ER required to ensure autothermal operation is around 0.15; that is, 15% of the polymer feed must be burned to obtain the required 6500 J min⁻¹. It is to note that heat losses were not included in this calculation because, unlike industrial reactors, insulation is not a design priority in laboratory and bench-scale reactors, and therefore heat losses in these units are commonly very high. Therefore, three ER values were analyzed in this study, i.e., 0.0, 0.1, and 0.2. These values correspond to oxygen concentrations of 0.0, 3.7, and 7.4 vol % in the fluidizing gas fed into the pyrolysis process.

It should be also noted that the autothermal ER value determined is strongly conditioned by the scale of the plant. Thus, as the scale of the plant is larger, the ratio of the gas flow rate/plastic feed rate ratio is considerably lower, and therefore the heat requirements per plastic mass unit fed into the reactor are lower. Furthermore, the heat integration of a larger pyrolysis unit is more

efficient, thereby reducing the ER value required to attain autothermal regime. In this respect, Amutio et al. (2012b) reported a reduction in the autothermal ER ratio in biomass fast pyrolysis in a conical spouted bed from 0.127 in a bench-scale unit to 0.073 in a 500 kg h⁻¹ pilot plant. In addition, several authors determined ER values for autothermal operation in biomass pyrolysis, and their estimations range from 0.05 to 0.14 (Li et al., 2014; Polin et al., 2019; Amutio et al., 2012b; Mesa-Pérez et al., 2013), depending on the type of biomass and reactor design.

5.2. EFFECT OF ER ON PRODUCT YIELDS AND THEIR COMPOSITIONS

5.2.1. Product yields

The influence of ER on the continuous oxidative catalytic pyrolysis of HDPE was studied at 550 °C with and space-time of 15 g_{cat} min g_{HDPE}⁻¹ and a plastic feed rate of 1 g min⁻¹. Thus, the results obtained in conventional pyrolysis (ER = 0) were compared with those obtained operating with ER values of 0.1 and 0.2. Product yields based on 100 g of plastic in the feed are shown in Figure 5.1a. As observed, oxygen incorporation into the products leads to yields higher than 100, which is because 34 and 69 g of oxygen were added to the products when the operation was carried out with ER values of 0.1 and 0.2, respectively. It should be noted that no significant oxygen concentration was detected in the pyrolysis gases.

Accordingly, it was assumed that the oxygen in the feed was fully consumed in combustion reactions. As observed in Figure 5.1a, gas production greatly increased under oxidative catalytic pyrolysis of plastics, but the yields of the liquid fractions, both C₅-C₁₁ and C₁₂-C₁₈ fractions, decreased. It is noteworthy that no waxes were detected given that moderate temperature and high catalyst space-time were used in this study. This result evidenced the suitable performance of the combination of the spent FCC catalyst and the fountain confined conical spouted bed reactor for the cracking of pyrolysis derived waxes, which are primary products in the thermal degradation of polyolefins and the main ones under fast pyrolysis conditions at low or moderate temperatures (Elordi et al., 2011a; Predel and Kaminsky, 2000; Rodríguez-Luna et al., 2021; Li et al., 2020).

Moreover, combustion reactions also lead to water formation, whose yield increased almost proportionally with the oxygen flow rate in the feed. Furthermore, the higher gas yields reported under oxidative pyrolysis are also associated with CO and CO₂ formations. Thus, around 30% of the oxygen fed into the pyrolysis reactor was detected in the products accounting for water, with this value being slightly lower for the higher ER value used. The remaining oxygen was transformed into CO₂ (60% of the oxygen in the feed) and CO (between 2.4% and 4% depending on the ER ratio used).

Hydrogen distribution in the pyrolysis products greatly depends on the ER used. Thus, an increase in ER from 0.1 to 0.2 promoted hydrogen recovery in the water from the product stream (from 10.7% to 17.6%, respectively), with

the remaining hydrogen being in the hydrocarbons. The recovery of carbon in the hydrocarbons decreased when operating under oxidative conditions, but the recovery by forming CO and CO₂ increased. Thus, the latter increased from 10.0% to 22.6% when the ER ratio was increased from 0.1 to 0.2.

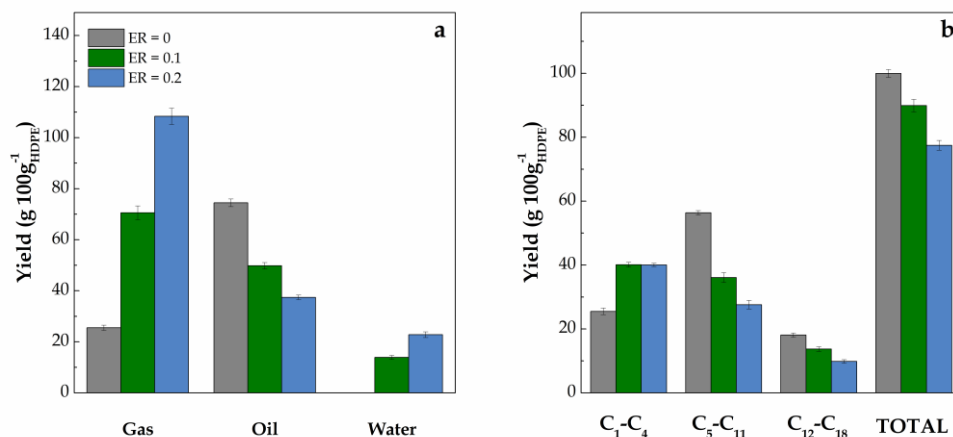


Figure 5.1. Product distribution obtained in the oxidative catalytic pyrolysis with different ER ratios at 550 °C on the FCC catalyst. (a) All the products and (b) only hydrocarbons.

Therefore, it may be concluded that the decrease in the liquid hydrocarbons is related to their partial oxidation to yield gases (CO and CO₂) and water. However, a more detailed evaluation of the yields of hydrocarbons (Figure 5.1b) clearly reveals the role played by an oxygen presence in the reaction environment. Thus, oxidative conditions lead to a significant increase in the yields of gaseous C₁-C₄ hydrocarbons, whereas light oil (C₅-C₁₁) and heavy oil (C₁₂-C₁₈) productions were remarkably reduced. Considering the fact that oxidation of noncondensable gaseous products is faster than oxidation of condensable ones (oil fraction), and therefore are presumably the main components burned, the differences observed may be associated with a different cracking mechanism under oxidative conditions. It should be noted that this kind of catalyst is prone to suffer a quick deactivation, as has been widely reported in FCC industrial units, in which activity decay is remarkable after only a few seconds of residence time in the riser (Wu et al., 2010; Bollas et al., 2007; Hagelberg et al., 2002; Cerqueira et al., 2008). The situation is not comparable to that attained in the pyrolysis of plastics due to the much higher catalyst/oil ratio used in the latter and the different composition of the plastic-derived volatile stream. However, a quick deactivation of the FCC catalyst

may also be expected. Therefore, oxygen presence seems to promote certain in situ combustion of the coke deposited on the FCC catalyst, which leads to its partial regeneration and so enhances catalyst activity throughout continuous catalytic pyrolysis. Accordingly, cracking reactions to convert liquid hydrocarbons into gaseous products were enhanced as the ER ratio was raised.

This result is highly relevant, as oxidation reactions affect mainly gaseous products. There was also an increase in gaseous hydrocarbons, which is clear evidence of the significant improvement in the catalyst cracking activity. Overall, there is an increase in the selectivity toward valuable products, such as light olefins, as well as in the reactor throughput due to the higher catalyst cracking activity.

The aforementioned results clearly show a higher conversion of pyrolysis products toward lighter compounds when ER is increased, which is associated with the increase in the activity of the FCC catalyst due to the in situ regeneration of its active sites. In previous studies, Olazar et al. (2009) compared the performance of the fresh FCC catalyst and those subject to steaming treatments, namely, mild conditions (5 h at 760 °C) and severe ones (8 h at 816 °C). Thus, an increase in the steaming duration and temperature caused a reduction in catalyst acidity, which led to higher yields of the heavier oil fraction together with a remarkable reduction in C₁-C₄ gaseous hydrocarbons. Likewise, Ali et al. (2022) studied catalytic pyrolysis of plastics in a fluidized bed reactor on fresh and equilibrated FCC catalysts, and the acidity reduction after catalyst steaming shifted the product distribution from C₁-C₄ toward liquid hydrocarbons. Moreover, other authors who studied polyolefin catalytic pyrolysis on zeolites of different acidities observed the same qualitative effect (Artetxe et al., 2013; Eschenbacher et al., 2022a,b; Coelho et al., 2012; Muhammad and Manos, 2021).

In addition, the high steam concentration under oxidative conditions has an influence on the plastic cracking mechanism and product distributions. Thus, cracking reactions on the acid sites of the zeolites proceed via the carbonium ion mechanism (Corma and Orchillés, 2000; Rahimi and Karimzadeh, 2011), but steam cracking proceeds by the free radical mechanism (Akah et al., 2019). Zeolites contain both Brønsted (proton acid sites) and Lewis (nonproton acid sites) sites. Cracking reactions over Brønsted acid sites take place via the carbonium ion mechanism, whereas cracking on Lewis acid sites proceeds via both carbonium ions and free radical mechanisms (Akah et al., 2019). In this respect, both the free radical mechanism and the carbonium ion mechanism play significant roles in the catalytic cracking at high temperatures over zeolites in the presence of steam. Meng et al. (2005) studied the competition between the free radical mechanism and the carbonium ion mechanism in the

catalytic steam cracking over different catalysts. They proved that the free radical mechanism has a remarkable role under temperatures of the same order of those used in this study. The aforementioned steam impact on the reaction mechanism also has an influence on products yields. In fact, several studies have proven the positive effect of steam presence on the catalytic cracking of hydrocarbons over zeolites by significantly promoting the selectivity toward light olefins (Shirvani and Ghashghaee, 2018; Meng et al., 2007; Picciotti, 1997; Yan and Le Van Mao, 2011).

It should also be noted that the impact of oxygen (or steam) in the reaction environment is not only restricted to the improvement in catalysts activity, but it may also affect the initial steps of plastic thermal degradation prior to catalytic cracking. Thus, several authors have reported the positive effect of oxygen presence on plastic pyrolysis, as it promotes thermal degradation at low temperatures, i.e., a faster degradation rate than in the absence of oxygen (Qin et al., 2018; Senneca et al., 2004). Thus, thermal degradation takes place via a radical scission mechanism, and the autocatalytic nature of the polymer oxidation radical mechanism contributes to the overall reaction acceleration (Allan et al., 2019). Therefore, the modification of the reaction mechanism for thermal pyrolysis has also an influence on the results obtained in the catalytic cracking.

5.2.2. Gas product

Figure 5.2 shows the effect of the ER ratio on the gaseous product yields. An increase in ER leads to a dramatic impact in the gaseous product yields. Thus, light olefins are the prevailing compounds when no oxygen was in the feed (ER = 0). However, CO₂ was the main gaseous product under oxidative conditions (Figure 5.2a). Furthermore, given the relatively low ER values used, CO/CO₂ ratios were high.

Figure 5.2b shows that ER has a significant influence on the gaseous hydrocarbon yields (CO and CO₂ yields have not been included for a clearer evaluation of the ER role). An increase in ER caused an increase in the yields of all gaseous hydrocarbons with the exception of butenes, which peaked for an ER value of 0.1. Moreover, interesting conclusions may be drawn concerning the evolution of C₁-C₄ hydrocarbons. Thus, the evolution of the ethylene/propylene ratio with ER is especially remarkable, as it increased from a value of 0.11 for ER = 0 to 0.28 for ER = 0.2. This trend may be associated with the higher activities of the catalysts operating under oxidative pyrolysis conditions. Thus, activity enhances olefin oligomerization-cracking reactions involving light olefin interconversion, which increases the final product of this

mechanism, i.e., ethylene (Rahimi and Karimzadeh, 2011). The influence of ER on the individual yields of light alkanes is not as significant as on the yields of olefinic compounds. Nevertheless, a slight increase in the yields of light alkanes was observed when oxygen was in the feed due to the enhancement of cracking and secondary hydrogen transfer reactions (Artetxe et al., 2013). Finally, the yields of methane and ethane are very low, even when operating with ER = 0.2, which is associated with a low residence time in the conical spouted bed reactor attenuating secondary thermal cracking reactions. Therefore, oxidative catalytic pyrolysis of HDPE on the spent FCC catalyst has proven to be a suitable process for the production of valuable light olefins. In fact, cofeeding oxygen into the pyrolysis reactor greatly improved the production of these chemicals; i.e., their yield was 18.6% under conventional pyrolysis conditions, but reached a value of around 30% when operating with both ER values of 0.1 and 0.2. This result is of great relevance, as oxygen incorporation into catalytic pyrolysis remarkably reduced hydrocarbon yields, and the selectivity toward light olefins increased from 18.6% for ER = 0 to 37.6% for ER = 0.2.

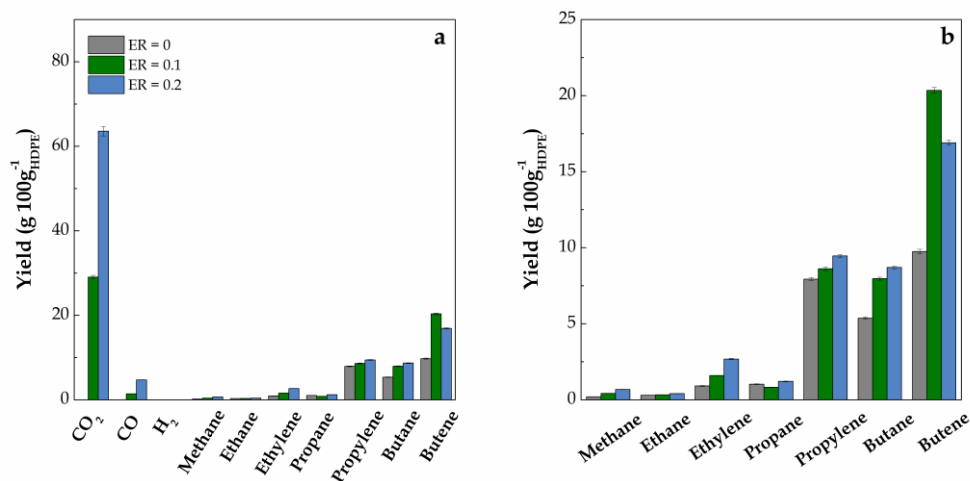


Figure 5.2. Gas product yields obtained in the oxidative catalytic pyrolysis with different ER ratios at 550 °C on the FCC catalyst. (a) All the products and (b) only hydrocarbons.

5.2.3. Liquid Product

Operation under oxidative conditions shifted the product distribution of HDPE catalytic pyrolysis from liquid hydrocarbons (the main products

obtained in conventional pyrolysis) to gaseous ones. This section deals with the influence ER has on the liquid product composition.

Thus, Figure 5.3 shows the compositions of the C₅-C₁₁ fraction according to their chemical structures. It should be noted that the analysis of the heavy liquid fraction (C₁₂-C₁₈) by GC-MS is challenging (a considerable fraction of nonidentified compounds), and the results shown in Figure 5.3 are therefore limited to the light fraction (C₅-C₁₁).

As observed, an increase in ER decreased the yields of all C₅-C₁₁ families, with olefins being the main compounds under all the conditions studied. These olefins are formed in the primary catalytic cracking of the plastic-derived oligomers. However, the limited extent of hydrogenation and cyclization hindered the formation of paraffins and aromatics, respectively. Likewise, other authors also reported that olefins were the prevailing compounds in the liquid fraction, with the aromatic content being low, in the pyrolysis of plastics on spent FCC catalysts due to its moderate acidity (Akpanudoh et al., 2005; Lee et al., 2002).

It is also noteworthy that, within the ER range studied (0.0-0.2), this parameter has a rather limited effect on the concentration of each family in the C₅-C₁₁ fraction. Thus, there was only a slight decrease in all the families, except that of olefins, which underwent a moderate decrease as ER was increased.

Considering the compositions of the C₅-C₁₁ fraction, this stream may be incorporated into the refinery gasoline pool after a mild hydrotreatment to reduce the presence of olefins and aromatics (Palos et al., 2021).

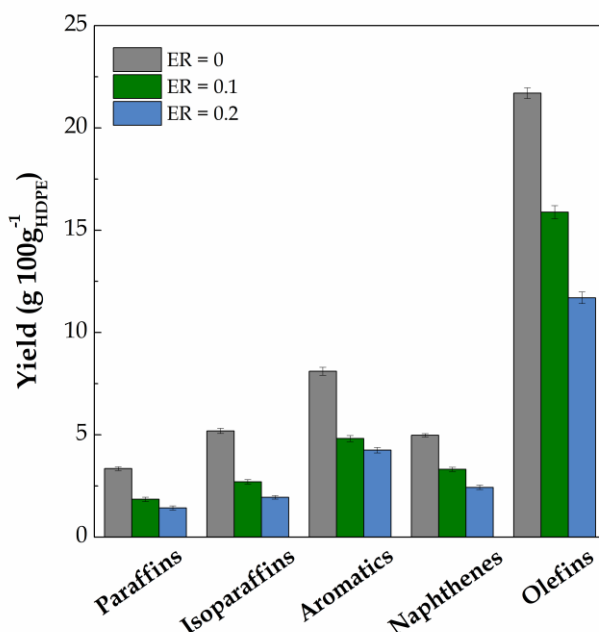


Figure 5.3. Effect of ER on C₅–C₁₁ compound yields sorted according to their chemical bond.

Figure 5.4 shows the evolution of oil products with ER according to their carbon atom numbers. It is noteworthy that the hydrocarbons in the C₅–C₁₁ range are plotted individually, whereas those heavier than C₁₂ are grouped together. Given the considerable cracking activity of FCC catalysts in the conical spouted bed reactor, the presence of products heavier than C₁₈ was negligible. As observed in Figure 5.4, an increase in the oxygen partial pressure in the reactor improved the cracking performance; therefore, all the liquid fractions were reduced due to their cracking to yield gaseous compounds. However, this reduction was more significant for the fraction having between 8 and 11 carbon atoms, whereas those containing from 5 to 7 carbon atoms underwent a lower reduction. Finally, the cracking of the heaviest C₁₂–C₁₈ fraction was almost proportional to that of the overall pyrolysis oil.

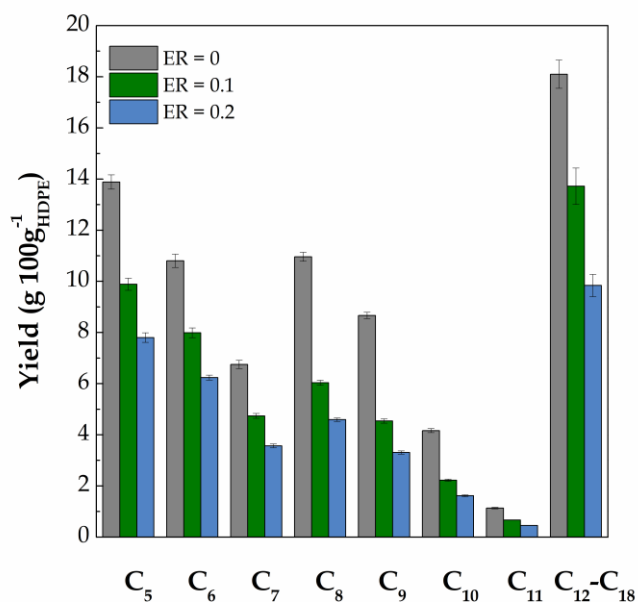


Figure 5.4. Liquid fraction yields obtained in the catalytic pyrolysis with different ER ratios according to the number of carbon atoms.

Table 5.1 shows the detailed composition of the oil obtained in the oxidative catalytic pyrolysis of HDPE.

Table 5.1. Detailed composition of the oil obtained in the oxidative catalytic pyrolysis of HDPE under different ER values.

Compound	ER = 0	ER = 0.1	ER = 0.2
	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}
Pentenes	8.88	6.82	5.41
Hexane	1.00	0.65	0.49
Hexenes	5.25	4.34	3.03
Benzene	0.51	0.50	0.59
Heptenes	2.96	2.03	1.42
Toluene	1.12	0.92	0.96
Octane	0.11	0.15	0.15
Octenes	2.29	1.49	0.96
Xylenes	1.50	0.86	0.74
Ethyl benzene	2.14	1.01	0.85
Nonane	1.56	0.74	0.57
Nonenes	1.44	0.60	0.41
Propyl benzene	0.42	0.22	0.17
Ethyl methyl benzene	0.82	0.35	0.26
Trimethyl benzene	0.46	0.43	0.29
Decane	0.52	0.12	0.09
Decenes	0.57	0.32	0.24
Diethyl benzene	0.24	0.15	0.08
Methyl propyl benzene	0.25	0.11	0.08
Ethyl dimethyl benzene	0.14	0.27	0.23
Undecane	0.19	0.19	0.13
Undecenes	0.54	0.29	0.22
Isoparaffins	5.24	2.71	1.94
Naphthenes	5.03	3.31	2.43
Non identified	13.2	7.51	5.84
C₅-C₁₁	56.4	36.1	27.6

Table 5.1. Continued.

Compound	ER = 0	ER = 0.1	ER = 0.2
	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}
Dodecane	0.43	0.18	0.13
Dodecene	1.00	0.08	0.42
C ₁₂ not identified	2.65	1.57	0.79
Tridecane	0.48	0.20	0.11
Tridecene	0.40	0.13	0.09
C ₁₃ not identified	3.08	2.28	1.43
Tetradecane	0.40	0.25	0.17
Tetradecene	0.44	0.14	0.08
C ₁₄ not identified	2.22	1.46	1.08
Pentadecane	0.39	0.29	0.16
Pentadecene	0.21	0.08	0.16
C ₁₅ not identified	1.49	0.84	0.80
Hexadecane	0.23	0.61	0.31
C ₁₆ not identified	1.29	1.54	1.14
Heptadecane	0.13	0.47	0.26
Heptadecene	0.16	0.21	0.21
C ₁₇ not identified	0.73	1.47	1.16
Octadecane	0.43	0.61	0.28
C ₁₈ not identified	1.94	1.31	1.06
C₁₂-C₁₈	18.1	13.7	9.84

5.3. DISCUSSION

Oxidative pyrolysis is an interesting alternative for the full-scale development of waste plastic pyrolysis, as it allows overcoming the technical barriers associated with heat supply to the pyrolysis reactor. According to the performed estimations an ER value of around 0.15 is required to attain autothermal operation and avoid an external heat supply to the process. It is to note that this value does not include heat losses that will occur in the heat integration, and was obtained for the process conditions of the bench scale unit. However, the effective autothermal ER value in full-scale units could be markedly lower due to the lower fluidizing gas/plastic ratio and the utilization of advanced heat integration strategies.

It is noteworthy that the operation under oxidative conditions improved the FCC catalyst performance; thus, the cracking activity of the catalysts was enhanced. On the one hand, oxygen presence contributed to in situ combustion of the coke deposited on the FCC catalyst and its partial regeneration, which improved its activity throughout continuous operation. On the other hand, the steam generated in combustion reactions also contributes to modifying the reaction mechanism and enhancing cracking reactions. Steam could activate Lewis acid sites for hydrocarbons cracking reactions via both carbonium ions and free radical mechanisms. This additional activity was combined with that associated with Brønsted sites, thus improving catalysts cracking capacity under oxidative conditions. Finally, the role played by oxygen presence in the acceleration of the initial steps of polymer thermal degradation should also be taken into account.

Furthermore, the higher cracking activities of FCC catalysts under oxidative conditions enhances the conversion of the oil fraction to gaseous products. The high yields of valuable light olefins obtained under oxidative pyrolysis conditions are especially remarkable, as their yields increased from 18.6% for ER = 0 to around 30% when operating with ER values of 0.1 and 0.2. This result is especially relevant considering the overall reduction of hydrocarbons yields due to their partial combustion under oxidative conditions. However, the yield of the C₅–C₁₁ fraction decreased from 56.4% for the inert pyrolysis to 27.6% operating with an ER of 0.2. In the same line, the yield of the heavy oil fraction, C₁₂–C₁₈, decreased from 18.1 to 9.9% in the same ER range.

These results are encouraging for the full-scale development of the plastic catalytic pyrolysis in fountain confined spouted bed under oxidative conditions. Therefore, oxidative pyrolysis not only eases heat integration in the pyrolysis process, avoiding complex indirect heat supply to the pyrolysis

reactor, but also increases reactor throughput due to the higher catalyst activity. Moreover, the selectivity towards valuable chemicals, especially ethylene, propylene and butenes, is also improved

6

INFLUENCE OF OXIDATIVE CONDITIONS ON THE FCC SPENT CATALYST DEACTIVATION IN HDPE FAST PYROLYSIS

The large-scale development of plastics catalytic pyrolysis faces some important challenges: i) the zeolite catalysts leading to the most promising results (HZSM-5, HY, USY or H β) are expensive; ii) the physical characteristics of waste plastics lead to operational problems, such as remarkable heat transfer limitations and defluidization; and iii) the process is endothermic. These aspects involve an economic barrier to the development of full-scale plastics pyrolysis units (Al-Salem et al., 2017; Solis and Silveira, 2020).

In order to overcome these challenges, the use of an inexpensive spent FCC catalyst was chosen as it has shown suitable activity for the conversion of plastic waste into valuable products (Aisien et al., 2021; Lin et al., 2010a,b; Orozco et al., 2021b; Palos et al., 2022), as well as operation capability under oxidative pyrolysis conditions by feeding air as a simple way to integrate heat into the pyrolysis reactor. Moreover, the presence of oxygen showed a positive impact on the performance of the FCC catalyst by improving its activity and selectivity towards light olefins, as proven in the previous chapter.

In view of the foregoing, the aim of Chapter 6 is to assess the role played in the catalyst stability and deactivation mechanism by the presence of air in the reaction environment. A comparative study has been conducted by conducting long continuous runs under the same conditions (550 °C and a space-time of 15 g_{catalyst} min g_{HDPE}⁻¹) in inert and oxidative atmospheres, i.e., equivalence ratios (ER) of 0 and 0.2, respectively. All experimental runs were carried out in the bench scale plant described in Section 2.2 by following the experimental procedure explained in Section 2.3 (Section 2.3.3). Thus, Section 6.1 deals with the evolution of product distribution with time on stream. Moreover, samples of catalysts were taken from the reactor at different reaction times to correlate catalyst performance with the deactivated catalyst properties, and therefore progress in the understanding of the deactivation mechanism. Thus, Section 6.2 analyzes the amount and nature of the coke deposited on the catalyst and its influence on catalyst properties. Finally, Section 6.3 discusses the most relevant results of this chapter.

6.1. EVOLUTION OF PYROLYSIS PRODUCT DISTRIBUTION WITH TIME ON STREAM

Long continuous runs were carried out in order to understand the influence of oxygen in the reaction environment on the catalyst performance and stability. Thus, the results obtained under both inert and oxidative conditions were compared. Figure 6.1 shows the evolution with time on stream of the product distributions obtained under inert and oxidative conditions operating at 550 °C with a space-time of 15 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$. A detailed composition of the incondensable gaseous products (Figure 6.2), light oil based on the carbon atom number (Figure 6.3) and hydrocarbon type (Figure 6.4) were also determined. It should be noted that although these figures only include the yields of hydrocarbons, combustion products were also formed under oxidative conditions, i.e., CO, CO₂ and H₂O. Furthermore, the yields are based on 100 g of plastic feed into the pyrolysis reactor; accordingly, the yields obtained with an ER value of 0.2 account for a considerably lower value than 100 g, as a significant fraction of plastics derived hydrocarbons are burnt inside the pyrolysis reactor.

As observed in Figures 6.1 to 6.4, there are remarkable differences in the initial reaction rates (0-5 minute on stream) between convectional and oxidative HDPE catalytic pyrolysis. It should be noted that the space-time used in both cases was enough to ensure full conversion of the waxes to light products. In fact, waxes are the main thermal pyrolysis primary products obtained under mild pyrolysis conditions (moderate temperatures and short gas residence times). Furthermore, high yields of heavy oil and low ones of light oil and gases have been reported in the literature (Al-Salem et al., 2022; Elordi et al., 2011a; Parku et al., 2020; Predel and Kaminsky, 2000).

As shown in Figure 6.1, the FCC spent catalyst showed a much higher cracking activity under oxidative conditions, as product distribution shifted towards lighter products. Thus, the use of an ER of 0.20 led to a high yield of C₁-C₄ gases, reaching an initial value of 40.0 wt %. Likewise, the yields of light (C₅-C₁₁) and heavy (C₁₂-C₁₈) liquid fractions were 27.6 and 9.8 wt %, respectively. However, under inert pyrolysis conditions (no oxygen), C₅-C₁₁ was the prevailing fraction (56.4 wt %), followed by C₁-C₄ gases (25.5 wt %) and C₁₂-C₁₈ fraction (18.1 wt %). This difference in the performance of the spent FCC catalyst must be associated with the role played by the presence of steam in the reaction mechanism, as it enhances the cracking reactions. More specifically,

steam promotes the free radical cracking mechanism on the Lewis acid sites of the FCC equilibrium catalyst (Picciotti, 1997; Shirvani and Ghashghaee, 2018; Yan and Le Van Mao, 2011). This cracking mechanism takes place simultaneously with the more common one involving carbonium ions, which occurs on the Bronsted sites of the zeolites (Corma and Orchillés, 2000). Thus, the combination of both cracking mechanisms improves the FCC catalyst performance under oxidative conditions (Orozco et al., 2022). In addition, the presence of oxygen in the pyrolysis environment also modifies the initial degradation steps involving thermal pyrolysis, i.e., contributes to accelerating these steps (Qin et al., 2018; Senneca et al., 2004). This different behavior of the FCC catalyst at zero time on stream under inert and oxidative conditions was discussed in further detail in the previous chapter.

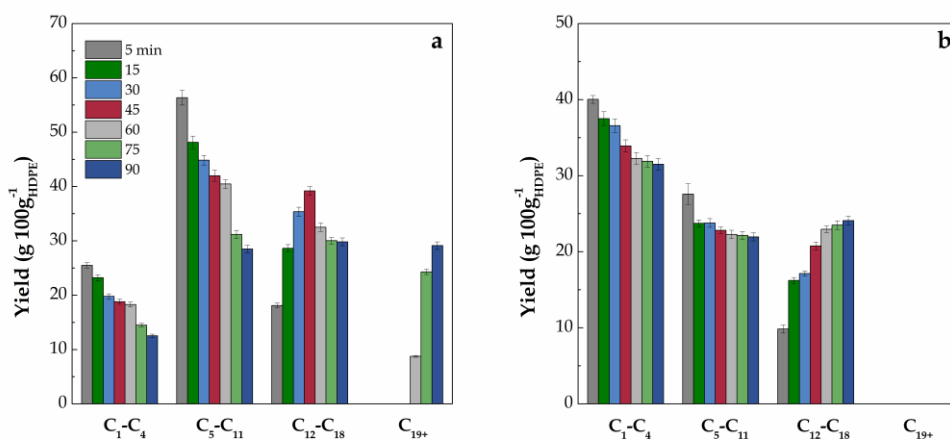


Figure 6.1. Evolution of HDPE catalytic pyrolysis product yields with time on stream under (a) inert conditions and (b) oxidative conditions.

Likewise, the evolution of the FCC catalyst performance with time on stream showed great differences when it was conducted under inert or oxidative pyrolysis conditions (Figure 6.1). Although the cracking activity of the catalyst decreased in both cases, this trend was much more marked in the case of conventional pyrolysis. In fact, after 60 minutes of continuous operation, non-converted pyrolysis waxes were observed in the product stream, with the yield reaching a remarkable amount of 29.1 % after 90 minutes. Moreover, the formation of gaseous products (C₁-C₄) and light oil (C₅-C₁₁) steadily decreased with time on stream, whereas, those of heavy oil (C₁₂-C₁₈) and waxes (C₁₉₊)

increased. This effect can be clearly ascertained by analyzing the detailed composition of the gas and light oil fractions, Figures 6.2 and 6.3, respectively. As observed, as the reaction time is longer the cracking capacity of the catalyst decreases, and therefore the yields of gases and light hydrocarbons in the C₅-C₁₁ fraction decrease. The same quantitative effect of TOS on product distribution has been reported in the catalytic pyrolysis of polyolefins on HY zeolites (Chen et al., 2021; Elordi et al., 2011c; Kassargy et al., 2019).

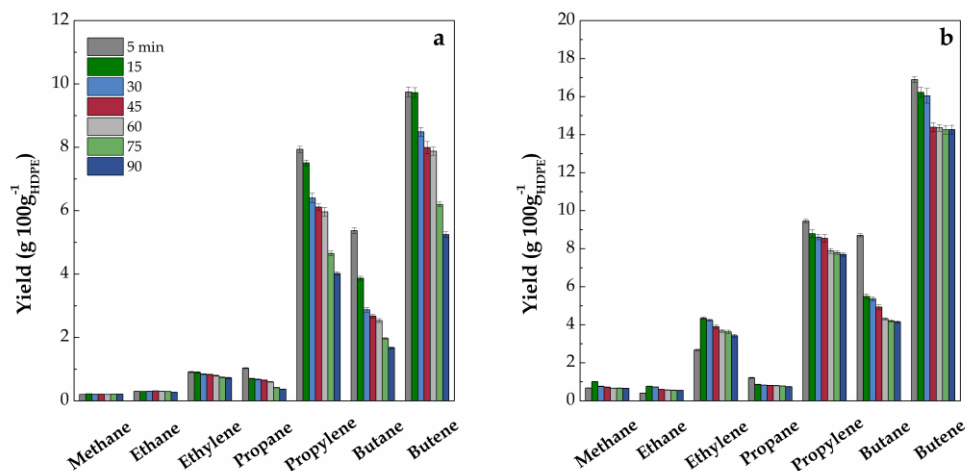


Figure 6.2. Composition of the gas fraction obtained in the HDPE catalytic pyrolysis under (a) inert conditions and (b) oxidative conditions at different reaction times.

In the case of oxidative catalytic pyrolysis of HDPE, no waxes were obtained even after 90 minutes operation (Figure 6.1b), which clearly evidences a higher cracking activity of the catalyst. In fact, C₁-C₄ hydrocarbons are the prevailing fraction for all the reaction periods, although the yield of the C₁₂-C₁₈ fraction steadily increased at the expenses of C₁-C₄ and C₅-C₁₁ fractions. Interestingly, the yield of light olefins, i.e., ethylene, propylene and butenes, remained well above 25 wt % after 90 minute operation (Figure 6.2b). Moreover, the influence of time on stream on the composition of the light oil fraction (C₅-C₁₁) is also less significant under oxidative pyrolysis. As observed in Figure 6.4, there is a significant reduction in all chemical families in this range of hydrocarbons under inert conditions. However, their composition only showed limited variations in the case of oxidative pyrolysis. It is to note that the composition of the liquid fraction obtained in this study, i.e., high content of olefins and low of aromatics, is comparable to those reported in other studies using equilibrium

FCC catalysts (Akpanudoh et al., 2005; Lee et al., 2002), which is associated with the low acidity of this catalyst.

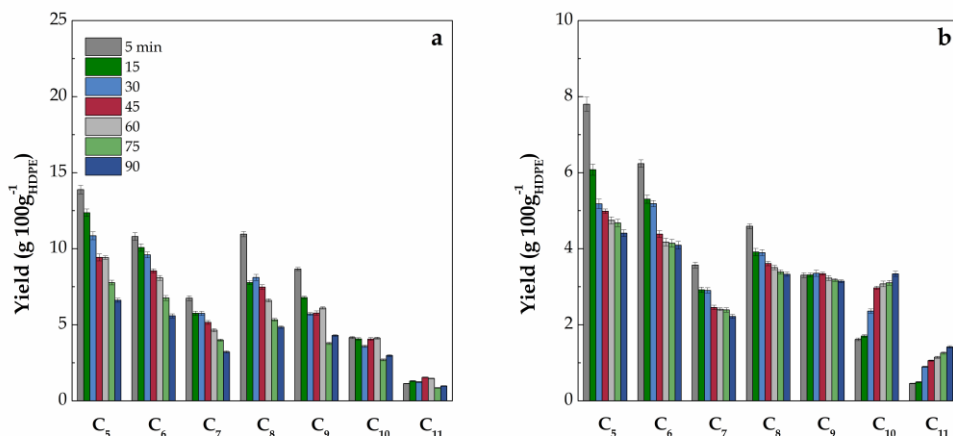


Figure 6.3. Evolution of the yields of light oil compounds according to their carbon atom number under (a) inert conditions and (b) oxidative conditions for different reaction times.

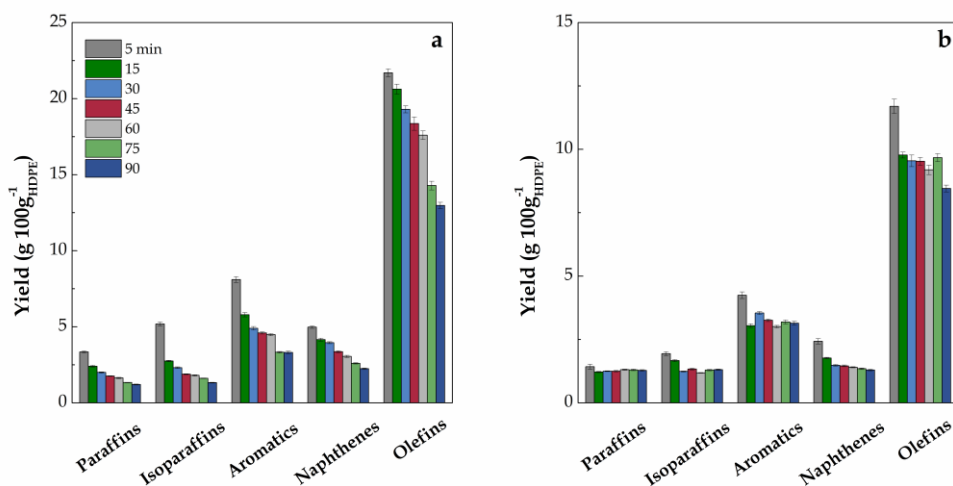


Figure 6.4. Effect of reaction time on the composition of the C₅-C₁₁ fraction obtained in the HDPE catalytic pyrolysis under (a) inert conditions and (b) oxidative conditions.

Tables 6.1 and 6.2 show the detailed composition of the oil, determined by GC-MS technique, in the inert catalytic pyrolysis and oxidative catalytic pyrolysis, respectively.

Table 6.1. Detailed composition of the oil obtained in the inert catalytic pyrolysis of HDPE.

Compound	t (min)						
	5	15	30	45	60	75	90
	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}
Pentenes	8.88	8.69	7.53	7.10	7.13	5.80	5.13
Hexane	1.00	0.92	0.75	0.75	0.58	0.53	0.46
Hexenes	5.25	5.82	5.66	5.24	4.89	4.08	3.41
Benzene	0.51	0.52	0.55	0.55	0.51	0.43	0.38
Heptenes	2.96	2.65	2.70	2.55	2.11	1.93	1.52
Toluene	1.12	0.86	0.72	0.67	0.68	0.53	0.48
Octane	0.11	0.17	0.21	0.21	0.14	0.16	0.15
Octenes	2.29	1.90	2.04	1.98	1.60	1.29	1.15
Xylenes	1.50	1.01	0.89	0.89	0.81	0.63	0.65
Ethyl benzene	2.14	1.01	0.74	0.65	0.69	0.54	0.53
Nonane	1.56	0.90	0.54	0.45	0.50	0.37	0.52
Nonenes	1.44	0.75	0.79	0.81	0.73	0.52	0.59
Propyl benzene	0.42	0.23	0.16	0.16	0.16	0.11	0.14
Ethyl methyl benzene	0.82	0.55	0.45	0.35	0.48	0.25	0.37
Trimethyl benzene	0.46	0.58	0.44	0.33	0.58	0.24	0.28
Decane	0.52	0.20	0.18	0.17	0.18	0.13	0.15
Decenes	0.57	0.49	0.44	0.50	0.61	0.35	0.50
Diethyl benzene	0.24	0.24	0.16	0.16	0.19	0.14	0.16
Methyl propyl benzene	0.25	0.18	0.15	0.17	0.21	0.12	0.11
Ethyl dimethyl benzene	0.14	0.36	0.27	0.25	0.08	0.19	0.11
Tetramethyl benzene	0.00	0.25	0.21	0.24	0.32	0.15	0.20
Undecane	0.19	0.22	0.25	0.20	0.22	0.14	0.25
Undecenes	0.54	0.32	0.36	0.36	0.34	0.30	0.29
Isoparaffins	5.24	2.75	2.32	1.89	1.81	1.62	1.33
Naphthenes	5.03	4.16	3.96	3.36	3.05	2.60	2.24
Non identified	13.2	12.4	12.4	12.0	11.9	8.03	7.45
C₅-C₁₁	56.4	48.2	44.9	42.0	40.5	31.2	28.5

Table 6.1. Continued.

Compound	t (min)						
	5	15	30	45	60	75	90
	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}
Dodecane	0.43	0.45	0.44	0.43	0.51	0.33	0.28
Dodecene	1.00	0.59	0.58	0.54	0.55	0.34	0.26
C ₁₂ not ident.	2.65	3.23	3.40	3.89	4.56	2.90	2.18
Tridecane	0.48	0.42	0.28	0.26	0.28	0.20	0.25
Tridecene	0.40	0.25	0.28	0.25	0.35	0.12	0.16
C ₁₃ not ident.	3.08	3.80	4.08	3.30	3.31	2.04	1.94
Tetradecane	0.40	0.51	0.61	0.70	0.46	0.57	0.65
Tetradecene	0.44	0.26	0.27	0.24	0.17	0.30	0.23
C ₁₄ not ident.	2.22	4.92	5.37	5.58	4.41	3.87	3.53
Pentadecane	0.39	0.48	0.69	0.56	0.49	0.54	0.65
Pentadecene	0.21	0.24	0.26	0.28	0.16	0.21	0.27
C ₁₅ not ident.	1.49	2.42	2.65	3.06	2.35	2.76	3.05
Hexadecane	0.23	0.64	1.04	1.02	0.80	0.88	0.75
C ₁₆ not ident.	1.29	2.68	3.87	3.50	2.54	3.57	4.15
Heptadecane	0.13	0.80	1.38	1.75	1.41	1.12	1.06
Heptadecene	0.16	0.29	0.70	0.99	0.56	0.72	0.70
C ₁₇ not ident.	0.73	1.61	3.31	4.82	3.45	3.61	3.79
Octadecane	0.43	1.46	2.23	3.06	2.36	2.12	2.76
C ₁₈ not ident.	1.94	3.57	3.91	4.96	3.78	3.84	3.14
C₁₂-C₁₈	18.1	28.6	35.4	39.2	32.5	30.0	29.8

Table 6.2. Detailed composition of the oil obtained in the oxidative catalytic pyrolysis of HDPE.

Compound	t (min)						
	5	15	30	45	60	75	90
	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}
Pentenes	5.41	3.95	4.06	3.77	3.61	3.71	3.40
Hexane	0.49	0.37	0.34	0.31	0.29	0.30	0.27
Hexenes	3.03	2.61	2.42	2.36	2.34	2.13	1.96
Benzene	0.59	0.50	0.51	0.51	0.52	0.58	0.53
Heptenes	1.42	1.15	1.16	1.15	1.13	1.22	1.12
Toluene	0.96	0.69	0.66	0.62	0.57	0.58	0.47
Octane	0.15	0.20	0.19	0.27	0.25	0.29	0.26
Octenes	0.96	0.76	0.75	0.70	0.68	0.64	0.58
Xylenes	0.74	0.57	0.61	0.60	0.60	0.64	0.56
Ethyl benzene	0.85	0.49	0.47	0.43	0.36	0.40	0.35
Nonane	0.57	0.37	0.36	0.31	0.28	0.31	0.28
Nonenes	0.41	0.38	0.42	0.40	0.33	0.34	0.32
Propyl benzene	0.17	0.12	0.13	0.09	0.09	0.10	0.09
Ethyl methyl benzene	0.26	0.26	0.31	0.26	0.25	0.27	0.26
Trimethyl benzene	0.29	0.23	0.27	0.26	0.16	0.19	0.18
Decane	0.09	0.09	0.13	0.15	0.17	0.19	0.19
Decenes	0.24	0.38	0.41	0.52	0.52	0.58	0.55
Diethyl benzene	0.08	0.06	0.07	0.07	0.05	0.06	0.07
Methyl propyl benzene	0.08	0.10	0.14	0.15	0.13	0.16	0.07
Ethyl dimethyl benzene	0.23	0.22	0.27	0.31	0.30	0.40	0.37
Tetramethyl benzene	0.00	0.07	0.08	0.12	0.13	0.15	0.14
Undecane	0.13	0.13	0.21	0.23	0.28	0.31	0.30
Undecenes	0.22	0.32	0.37	0.43	0.46	0.61	0.56
Isoparaffins	1.94	1.67	1.24	1.33	1.18	1.29	1.31
Naphthenes	2.43	1.77	1.48	1.46	1.40	1.35	1.30
Non identified	5.84	6.25	6.72	5.99	6.19	5.35	6.47
C₅-C₁₁	27.6	23.7	23.8	22.8	22.3	22.1	22.0

Table 6.2. Continued.

Compound	t (min)						
	5	15	30	45	60	75	90
	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}	g/100 g _{HDPE}
Dodecane	0.13	0.13	0.19	0.24	0.32	0.21	0.21
Dodecene	0.42	0.47	0.47	0.47	0.46	0.32	0.30
C ₁₂ not ident.	0.79	1.19	1.29	2.21	2.32	1.86	1.72
Tridecane	0.11	0.22	0.23	0.34	0.45	0.35	0.13
Tridecene	0.09	0.11	0.15	0.32	0.32	0.29	0.13
C ₁₃ not ident.	1.43	1.46	1.48	2.03	2.48	1.89	1.89
Tetradecane	0.17	0.23	0.23	0.26	0.28	0.26	0.23
Tetradecene	0.08	0.23	0.24	0.29	0.41	0.38	0.39
C ₁₄ not ident.	1.08	1.41	1.35	1.39	1.30	0.99	1.08
Pentadecane	0.16	0.25	0.25	0.40	0.43	0.41	0.45
Pentadecene	0.16	0.48	0.41	0.41	0.52	0.49	0.52
C ₁₅ not ident.	0.80	1.13	1.22	1.71	1.79	1.04	1.05
Hexadecane	0.31	0.37	0.35	0.41	0.55	0.59	0.66
C ₁₆ not ident.	1.14	1.65	1.62	1.70	1.81	2.03	2.16
Heptadecane	0.26	0.45	0.61	0.62	0.68	1.02	1.04
Heptadecene	0.21	0.34	0.63	0.67	0.72	1.26	1.35
C ₁₇ not ident.	1.16	2.27	2.56	2.71	2.94	2.93	2.99
Octadecane	0.28	0.82	0.80	0.99	1.18	1.77	1.90
C ₁₈ not ident.	1.06	3.02	3.07	3.59	3.98	5.40	5.90
C₁₂-C₁₈	9.84	16.2	17.1	20.8	23.0	23.5	24.1

As observed, the predominant compounds in the oil obtained in both types of pyrolysis are olefins, with their yield being decreased with reaction time.

Furthermore, as mentioned in the previous chapter, the yields of paraffins were in all cases notably lower than those of the corresponding olefins of the same carbon atom numbers, with no significant formation of PAHs being detected in the heavy fraction, nor oxygenated compounds being detected in the oil obtained by operating with an ER value of 0.2.

6.2. EVOLUTION OF CATALYSTS PROPERTIES

The evolution of FCC catalyst properties with time on stream was analyzed to understand the evolution of product distribution reported in Section 6.1. In the previous section, a significant catalyst deactivation rate was observed, especially in the case of catalytic pyrolysis under inert conditions. The main causes of zeolites deactivation are thermal degradation (sintering), fouling and coking, with fouling and coking being the most common deactivation mechanisms in plastics catalytic pyrolysis (Daligaux et al., 2021; Peng et al., 2022). This is especially true for equilibrium FCC catalysts, whose structural stability is especially high after several reaction-regeneration cycles in the refinery.

TPO analysis was used for determining the amount of coke deposited on the catalysts. It is to note that deactivation rate is not necessarily proportional to coke content on the catalyst, as depending on its nature and location it may have a different effect on the accessibility of compounds to the catalyst acid sites and their activity (Daligaux et al., 2021). Thus, Table 6.3 shows the coke content in the FCC catalyst at different reaction times under inert and oxidative conditions. Moreover, Figure 6 displays the TPO profiles for the cokes studied.

The amount of coke is determined by subtracting the final mass of the catalyst sample in the TPO analysis from the initial one, according to the definition shown in Eq. (2.1).

As observed in Table 6.3, high amounts of coke were formed during the initial reaction stages in the cracking of HDPE. In fact, the active phase of the used FCC catalyst is HY zeolite, which is prone to high coke deposition rate on its porous structure, especially in the cages at the intersections of the pores, where coke molecules can be easily trapped. However, lower coke formation rates were reported in plastics pyrolysis on catalysts with more severe shape selectivity, such as HZSM-5 (Elordi et al., 2011c; Hasan et al., 2022; Marcilla et al., 2009a,b; Park et al., 1999).

The results reported in Table 6.3 show a stepwise increase in the coke content on the catalyst with time on stream under both inert and oxidative pyrolysis conditions. However, the coke formation rate peaks at the start of the reaction and progressively attenuates as TOS is increased. This trend is consistent with that observed in previous studies by our research group (Castano et al., 2012;

Ibanez et al., 2014). However, Chen et al. (2021) observed a steady deposition rate in PE ex situ pyrolysis over HY zeolite. Moreover, significant differences were detected between the inert and oxidative runs. Thus, coke deposition rate is around three times higher in the case of oxidative pyrolysis, reaching a coke content of 5.73 wt % after 90 min continuous operation, with that corresponding to the inert conditions being 1.77 wt %. This difference may be associated with the differences in the reaction mechanism and the composition of the reaction environment, especially the higher concentration of coke promoters, such as olefins, under oxidative conditions.

Table 6.3. Coke content in the spent FCC catalyst samples at different reaction times under inert and oxidative HDPE pyrolysis.

TOS (min)	Inert Pyrolysis	Oxidative Pyrolysis
	C _c (wt %)	C _c (wt %)
15	0.84	2.85
30	1.25	3.73
45	1.30	4.38
60	1.46	5.05
75	1.70	5.41
90	1.77	5.73

Likewise, there are also clear differences in the nature of the cokes deposited in the FCC catalyst. These differences are evidenced in the TPO profiles reported in Figure 6.5. On the one hand, a single coke combustion peak was observed at 540 °C in the case of inert pyrolysis. This is a wide peak covering a temperature range from approximately 450 to 650 °C, which remains steady with TOS. Accordingly, this peak includes cokes of heterogeneous nature and location. On the other hand, two peaks are observed in the TPO profiles corresponding to the oxidative pyrolysis, with the temperature range of these joint peaks being similar to that of the single peak obtained in the coke deposited in the inert pyrolysis. Therefore, this fact may be evidence that there are no

significant differences in terms of coke composition between both experimental conditions.

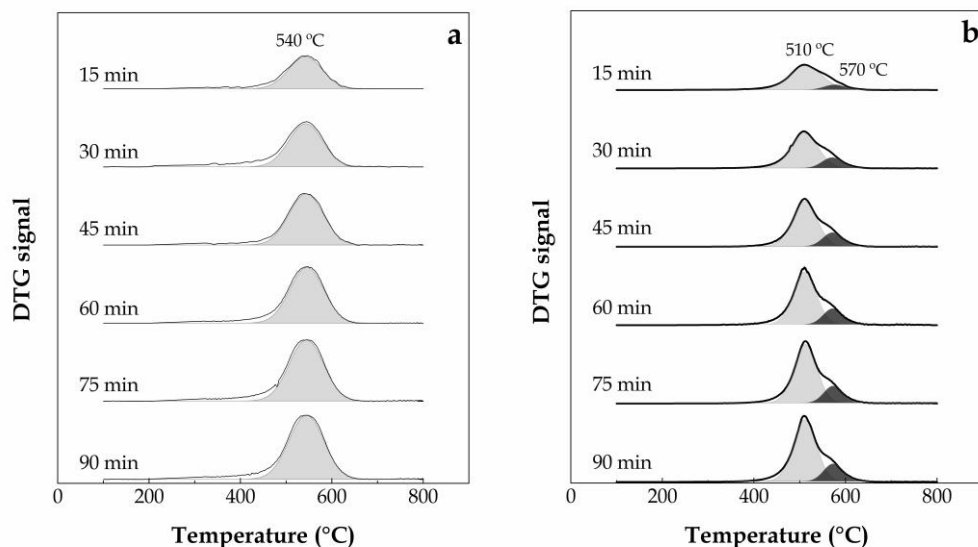


Figure 6.5. Evolution of TPO profiles of the coke deposited on the FCC catalyst with time on stream in the a) inert pyrolysis and b) oxidative pyrolysis processes conditions.

The obtained results clearly reveal that operation under oxidative conditions do not promote specifically in situ coke combustion. Thus, although the TPO profiles observed in Figure 6.5 are evidence that the temperature used in the pyrolysis runs is suitable for ensuring coke oxidation, the oxygen present in the reaction environment reacts mainly with plastic derived pyrolysis volatiles and not with the coke deposited on the catalyst.

Table 6.4 summarizes the evolution of FCC catalyst physical properties with time on stream. As observed, the catalyst undergoes a markedly higher deterioration of the physical properties under oxidative conditions than under inert conditions. Thus, the initial surface area of $97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ decreased to 83 and $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ after 90 minute continuous operation when inert and oxidative pyrolysis runs were conducted, respectively. This reduction is especially remarkable in the surface area corresponding to micropores, i.e., it decreased by 26 % in the case of inert pyrolysis and by 51 % in that of oxidative pyrolysis. This result clearly evidences that the main location of the deposited coke is the zeolite microporous structure, which caused the blockage of these pores.

Likewise, other authors also observed that the main cause of surface area reduction is micropore blockage (Chen et al., 2021; Hasan et al., 2022). This fact is not only associated with the role played by the acid sites located on the HY zeolite micropores in the formation of coke, but also with the lower mass transfer in the small pores when coke is deposited (Lopez et al., 2017a). Furthermore, these limitations are more severe for bulky plastic derived pyrolysis molecules than for N_2 .

Table 6.4. Physical properties of the spent FCC catalyst samples used for different reaction times under inert and oxidative HDPE pyrolysis.

Process	TOS (min)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$S_{micropore}$ ($m^2 g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{micropore}$ ($cm^3 g^{-1}$)
	0	97	81	0.12	0.036
Inert Pyrolysis	15	95	71	0.13	0.031
	30	92	69	0.11	0.030
	45	86	63	0.12	0.028
	60	84	62	0.12	0.027
	75	83	60	0.12	0.027
	90	83	60	0.11	0.026
Oxidative Pyrolysis	15	70	61	0.11	0.027
	30	71	51	0.10	0.023
	45	70	49	0.11	0.022
	60	66	47	0.11	0.021
	75	61	43	0.09	0.019
	90	58	40	0.09	0.018

The evolution of the FCC catalyst acid properties was determined from NH_3 TPD curves, once it was used under inert and oxidative conditions. The values obtained for total acidity at different reaction times are set out in Table 6.5. As observed, the FCC catalyst has a low acidity even at zero time on stream, $37.2 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. In fact, the equilibrium FCC catalyst has usually a low acidity due to its extensive use in the refinery and, although there may differences in the acidity depending on its composition and process conditions, similar values as in this study have been reported in the literature (Palos et al., 2022; Saeung et al., 2021; Salmiaton and Garforth, 2011; Wong et al., 2023).

Table 6.5. Acid properties for the spent FCC catalyst samples used for different reaction times under inert and oxidative pyrolysis of HDPE.

Process	TOS (min)	Acidity ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
-	0	37.2
Inert Pyrolysis	30	30.4
	60	26.3
	90	23.2
	30	18.3
Oxidative Pyrolysis	60	18.0
	90	17.2

As continuous operation was longer, there was a steady reduction in catalyst acidity, with this decrease being more acute in the case of oxidative runs. Thus, 30 minute operation was sufficient to reduce the acidity to $18.26 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ in the FCC catalyst used under oxidative conditions. However, the acidity value under inert atmosphere was higher even after 90 minute reaction, i.e., $23.23 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. These results are consistent with those obtained in the TPO and N_2 adsorption-desorption techniques. In fact, the coke deposition rate was much higher in the case of oxidative conditions, which caused a significant

blockage of the porous structure of the catalyst, especially in the zeolite micropores (Table 6.4). Therefore, the accessibility to the acid sites is severely hindered in the catalyst used under oxidative conditions, which explains the reported loss of total acidity in the catalyst. The evolution of coke structure and aromaticity has been analyzed by Raman spectroscopy. This technique allows complementing the information obtained by TPO. Figure 6.6 shows the Raman spectra in the 1000–1800 cm^{-1} wavenumber region of the cokes deposited throughout the reaction in the conventional pyrolysis (Figure 6.6a) and oxidative pyrolysis (Figure 6.6b) of HDPE. As observed, the spectra reveal characteristic bands, as are D1 (corresponding to disordered aromatic structures at 1350 cm^{-1}) and G (attributed to condensed, ordered or graphitic aromatic structures at 1580 cm^{-1}) (Robertson, 2002). Besides, all the spectra were deconvoluted into 6 Lorentzian peaks (Castano et al., 2012; Henry et al., 2019): i) D2 (1610 cm^{-1}), which is merged within the G-band related to the disorder inside the graphitic lattice (Henry et al., 2019); ii) D3 (1450–1510 cm^{-1}) related to the amorphous coke in turbostratic fashion due to bond vibrations close to the edges in highly disordered graphitic layers (Ochoa et al., 2017; Sadezky et al., 2005); iii) D4 band (1200 cm^{-1}); and iv) D5 band (1260 cm^{-1}), assigned to sp^2 – sp^3 bond vibrations in disordered graphitic layers with CH species in aliphatic hydrocarbon chains (Ferralis et al., 2016; Henry et al., 2019).

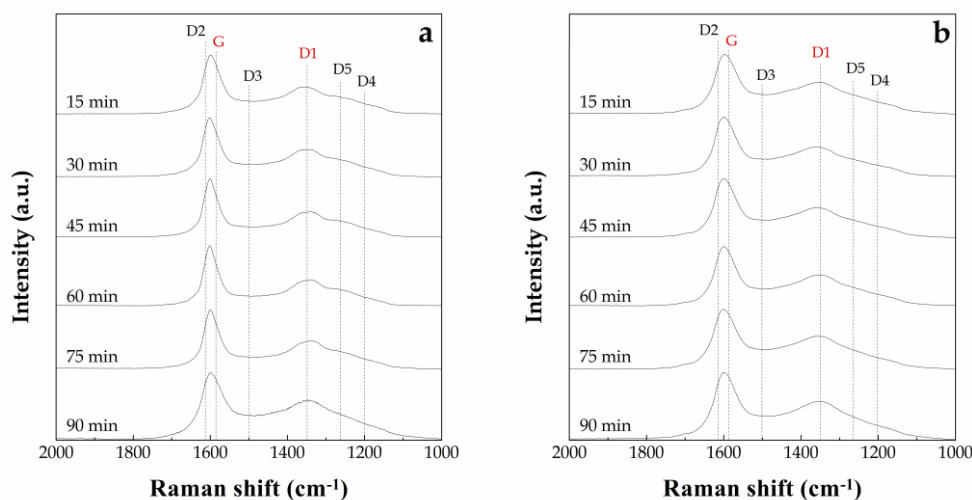


Figure 6.6. Evolution of Raman spectra (1000–1800 cm^{-1} region) of the coke deposited on the FCC catalyst in a) conventional pyrolysis and b) oxidative pyrolysis for different TOS values.

An example of the six-peak deconvolution is shown in Figure 6.7. The results of the ratio of intensities of D1 to G bands (I_{D1}/I_G) and the size of the carbonaceous particle or its domain (L_a , nm) determined by using Eq. (6.1) are shown in Table 6.6.

$$\frac{I_{D1}}{I_G} = E(\lambda) L_a^2 \quad (6.1)$$

where $E(\lambda)$ is a constant dependent on the excitation wavenumber (λ), with E ($\lambda = 514 \text{ nm}$) being ≈ 0.55 .

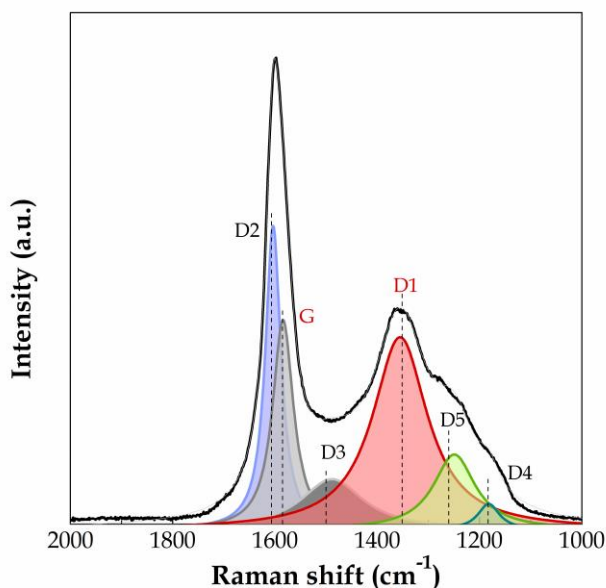


Figure 6.7. Deconvolution of the Raman spectra (1800-1000 cm^{-1} region) into six Lorentzian peaks for the FCC catalyst deactivated for 15 min on stream in the HDPE pyrolysis process.

The relative intensity of D1 band to G one (I_D/I_G) provides an idea of the degree of graphitization (aromatization) of the coke deposited on the deactivated catalysts. As observed, I_{D1}/I_G ratio increases as the pyrolysis of

HDPE proceeds under both inert and oxidative conditions, which is evidence of the evolution of the coke fraction towards higher level of aromaticity or graphitization throughout the reaction, thereby leading to an increase in the particle size of the coke. Likewise, Ibañez et al. (2014) analyzed the evolution of catalyst deactivation in the HDPE pyrolysis-cracking on a HZSM-5 zeolite and also observed an increase in the I_D/I_G ratio with time on stream as a consequence of an increase in the particle size of the coke.

Table 6.6. Raman spectra parameters of the FCC catalyst deactivated in the conventional and oxidative pyrolysis of HDPE.

Process	TOS (min)	I_D/I_G	L_a (nm)
Inert Pyrolysis	15	0.89	1.27
	30	1.04	1.37
	45	1.09	1.40
	60	1.13	1.43
	75	1.15	1.45
	90	1.22	1.49
Oxidative Pyrolysis	15	0.80	1.21
	30	0.82	1.22
	45	0.86	1.25
	60	0.90	1.28
	75	0.94	1.30
	90	1.00	1.35

It is to note that, the coke deposited on the FCC catalyst during the oxidative pyrolysis process has a slightly lower value of D/G ratio compared to the values obtained in the conventional pyrolysis process, which is evidence that HDPE oxidative pyrolysis leads to the formation of a more disordered and amorphous coke. In fact, a higher fraction of the coke formed under oxidative pyrolysis burned at lower temperatures.

6.3. DISCUSSION

In order to understand the coke formation process and its evolution, the reaction steps involved in the in situ catalytic pyrolysis of plastics must be considered. Operation under fast pyrolysis conditions in the conical spouted bed reactor allows fast heating and melting of the polymer due to the high heat transfer rates in this contactor. The initial cracking of the melted polymer takes place by two different mechanisms, as are: i) thermal cracking, which takes place mainly via random radical scission mechanism and leads to a wide product distribution, with waxes and other heavy hydrocarbons being the main products (Parku et al., 2020; Williams and Williams, 1999a); ii) catalytic cracking, in which although the melted polymer macromolecules are of bulky nature and the contact between the melted plastic and the catalyst particles is rather challenging, in situ catalysts have proven to accelerate significantly the devolatilization process under different reaction conditions (Gao et al., 2021b; Orozco et al., 2021a; Patnaik et al., 2021). In these initial steps, other components in the catalyst with certain acidity and wide pore size, such as clay and/or alumina, contribute to pre-cracking the plastics derived macromolecules. In addition, the external sites on the zeolite crystals may also participate in the cracking of the fused polymer (Lin et al., 2001; Marcilla et al., 2004). After this initial devolatilization step, in which there is a significant contribution of thermal cracking, the prevailing reaction mechanism is purely the catalytic conversion of pyrolysis volatiles into the final products. Thus, the molecules formed by either thermal or catalytic cracking react on the acid active sites of the catalyst through carbocationic intermediates. It should be noted that coke deposition on the catalyst may potentially occur in both reaction steps, i.e., in the initial cracking on the mesoporous structure of the clay, alumina and zeolite surface, or mainly in the second catalytic cracking step inside the zeolite pores.

The presence of a very wide peak in the TPO of the cokes formed in this study is related to the heterogeneity of the coke in terms of location and nature. Thus, the external coke deposited on the alumina or clay or on the zeolite external surface is presumably a slightly condensed matter, which is accessible and burns at low temperatures. However, that deposited on the zeolite porous structure is more graphitized, more stable and less accessible to O₂ molecules, and therefore burns at higher temperatures (Castano et al., 2012; Chen et al., 2021).

Accordingly, the results obtained by N₂ adsorption-desorption and the significant reduction in the micropore surface area evidence that coke formation takes place mainly on the zeolite micropores. This specific coke formation mechanism has been commonly associated with the secondary reactions taking place on the zeolite acid sites. Thus, these sites promote oligomerization, cyclization and condensation reactions involving olefins to form coke (Guisnet and Magnoux, 2001). As the reaction proceeds, these precursors will further react with other molecules to form coke. Moreover, some coke precursors of aromatic nature enhance the growth of these early coke formations. As the coking goes on, primary coke evolves to condensed and stable structures through dehydrogenation and cyclization reactions, especially under the severe conditions used in this study, i.e., a temperature of 550 °C. The role of light olefins as coke precursors is evidenced in the higher coke deposition rate in the runs performed under oxidative conditions. Thus, coke contents in the oxidative pyrolysis were more than two times higher than in inert pyrolysis (Figures 6.1a and 6.1b).

In spite of the higher coke deposition observed in the catalyst used in the oxidative pyrolysis and the greater deterioration of physical and chemical (acidity) properties, this catalyst showed a much higher activity. Thus, full conversion of waxes to valuable products was attained after 90 minute reaction time (Figure 6.1b). However, this is not the case in inert pyrolysis, as wax yields above 30 % were attained for the same TOS. These results clearly reveal differences in the reaction mechanism for the cracking of plastics, which are associated with the positive influence of oxygen and steam. In fact, a similar effect of steam has been previously described in the cracking of hydrocarbons on zeolites (Meng et al., 2007; Shirvani and Ghashghaee, 2018; Yan and Le Van Mao, 2011). Thus, the presence of steam seems to activate the cracking capacity of the zeolite's Lewis acid sites via carbonium ions and free radical mechanisms (Akah et al., 2019). This cracking activity is complemented with the cracking reactions on Brønsted sites via a carbonium ion mechanism (Corma and Orchillés, 2000; Rahimi and Karimzadeh, 2011). The participation of both Lewis and Brønsted sites under oxidative conditions explains the higher activity observed for high TOS values, even with higher coke deposition and more severe deterioration of acidity and surface area than under inert pyrolysis.

Therefore, operation under oxidative pyrolysis conditions not only solves the challenges associated with heat integration into the pyrolysis reactor, but also improves catalyst activity and performance. Furthermore, although coke formation is more severe, catalyst stability is also improved. The main negative

point of oxygen co-feeding into the reactor for plastics catalytic pyrolysis is the poor contribution of oxygen to the in situ coke combustion and in situ continuous regeneration. Therefore, this important coke accumulation in the FCC catalysts requires de development of advanced operation strategies. In this respect, operation with continuous catalyst circulation between the pyrolysis reactor and a combustor could be an interesting alternative for the full scale development of the process. The development of this process requires future studies in a modified bench scale unit incorporating a second reactor for catalyst regeneration.

7

SUMMARY

This thesis explores the potential of the fountain confined spouted bed reactor for the plastic pyrolysis. The incorporation of the fountain confiner and draft tube, and operating under high u/u_{ms} ratio, allow attaining a clearly differentiated regime called fountain enhanced regime, which makes fountain confined spouted bed reactor highly efficient for this process.

In order to determine suitable operating conditions and evaluate the role played by process conditions in the performance of the pyrolysis reactor, the influence of the main operating parameters was analyzed. Thus, the following parameters were studied: temperature, type of plastic, $W_{bed}/Q_{plastic}$ ratio, u/u_{ms} ratio and amount of catalyst. Thus, fountain confinement allows considerably enlarging the fountain region, especially its height, which improves the contact between reacting gases and the catalyst, thereby increasing the effective volume in the fountain for cracking heavy fractions and narrowing the residence time distribution.

Catalytic pyrolysis runs with plastic (4 mm HDPE pellets) were conducted using a draft tube with a diameter of 10 mm (8 mm in internal diameter) and a confiner of 230 mm in height and 80 mm in diameter. The runs were carried out in continuous mode by feeding 1 g of plastic. The same nitrogen flow rate of 6.5 L min^{-1} was used in all runs, which corresponds to 4 times the minimum spouting velocity (u_{ms}). The pyrolysis products were grouped into four different lumps (C_1 - C_4 , C_5 - C_{11} , C_{12} - C_{18} and C_{19+}) in order to compare the results obtained under different operating conditions.

Experiments to evaluate the effect of operating conditions were carried out in the temperature range of 475 to 600 °C, using an FCC spent catalyst. The amount of bed used was 150 g, which consisting of sand (whose particle size was 0.20-0.30 mm) and an FCC catalyst with a particle size of 90-150 μm . The amount of sand and catalyst was varied according to the desired space-time, within the range of 7 to 45 $\text{g}_{cat} \text{ min g}_{HDPE}^{-1}$. The effect of the catalyst on plastic pyrolysis was remarkable, as the yield of waxes (C_{19+}) was reduced from 66 wt %, using a space-time of 7 $\text{g}_{cat} \text{ min g}_{HDPE}^{-1}$, to zero when a space-time of 15 $\text{g}_{cat} \text{ min g}_{HDPE}^{-1}$ was used. Nevertheless, the amounts of C_1 - C_4 , C_5 - C_{11} and C_{12} - C_{18} fractions increased from 9.6, 17.9, and 6.4 wt % to 25.5, 56.4, and 18.1 wt %, respectively.

The effect of temperature on product distribution was studied by runs at 475, 500, 550 and 600 °C. The reactor was loaded with 15 g of catalyst and 135 g of sand. Temperature not only had a positive effect on the gas yield, but also played a crucial role in the conversion of waxes (C_{19+}), as their concentration decreased from 49.5 wt % at 475 °C to almost non-detectable above 550 °C. In

addition, temperature also enhanced the yield of C₁-C₄, C₅-C₁₁ and C₁₂-C₁₈ fractions, obtaining values of 27.7, 54.1 and 18.2 wt %, respectively, at 600 °C. These results demonstrated that the use of the fountain confiner allows enhancing process versatility, increasing gas velocity over the minimum spouting one, increasing the fountain height, and therefore improving process efficiency.

The addition of oxygen in the catalytic pyrolysis of plastic was proposed with the aim of performing the process in an autothermal regime. Moreover, the role played by oxygen in the reaction mechanism and catalyst deactivation was also evaluated. Accordingly, air and nitrogen were fed as fluidizing gases to attain ER = 0.1 and 0.2, and the results corresponding to both inert and oxidative conditions were compared. These runs were carried out at 550 °C.

Oxidative conditions produced H₂O, CO and CO₂, as well as an increase in the gas fraction (C₁-C₄) from 25.5 wt %, under inert conditions, to 40.0 wt % in oxidative pyrolysis. Furthermore, C₅-C₁₁ and C₁₂-C₁₈ fractions decreased from 56.4 and 18.1 wt % to 27.6 and 9.84 wt %, respectively.

Finally, the deactivation of the catalyst under inert and oxidative conditions has been approached. Accordingly, continuous reactions were carried out for 90 minutes, with catalyst samples being extracted every 15 minutes. It was observed that, although more coke was formed in the oxidative pyrolysis than in the inert pyrolysis, this coke was more disordered and amorphous. Likewise, the deterioration of physical and chemical properties was also more severe in oxidative pyrolysis. This increase in coke formation rate is related to the role played by light olefins, and their high concentration in oxidative pyrolysis runs, as they are the main coke precursors in the cracking of plastics over the FCC catalyst.

The results obtained with the FCC catalyst (with high stability over time throughout operation) are encouraging for the viability of this original process for the production of value-added compounds from the pyrolysis of plastics.

8

CONCLUSIONS

The results obtained in this thesis allow drawing the conclusions detailed below, which are especially relevant for future research on plastic pyrolysis and the industrial implementation of plastic valorization for fuels and high value-added chemicals production.

Fluidization study

Optimum ranges of parameters were established to perform pyrolysis of plastics avoiding bed defluidization caused by agglomeration of the bed particles with the molten plastic.

The most influential parameter in determining the minimum temperature for stable operation was the type of plastic. Thus, PMMA and PS required the lowest temperatures (420 y 470 °C, respectively) to avoid bed defluidization in thermal pyrolysis, followed by polyolefins (PP, LDPE y HDPE), for which the operating temperature ranged from 500 to 520 °C. Lastly, PET required a highest temperature to minimize the formation of a stable solid residue of sticky nature, which easily forms aggregates with the sand, thus worsening bed performance and causing bed collapse.

Regarding the $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$ ratio, an increase in this parameter reduced the temperature required to ensure a good bed performance, as the thickness of the melted polymer layer that coats the sand is reduced, thereby hindering the formation of bigger aggregates. Indeed, for a $W_{\text{bed}}/Q_{\text{plastic}}$ ratio of 50 min (HDPE feed rate of 3 g min⁻¹ and 150 g of inert sand), the temperature needed to avoid bed defluidization was 570 °C, but for a ratio of 300 min (HDPE feed rate of 0.5 g min⁻¹ and 150 g of inert sand), the temperature was reduced by 70 °C operating under the same hydrodynamic conditions (4 times the minimum spouting velocity). Similarly, when the bed mass was increased from 100 g to 250 g, feeding 1 g min⁻¹ of HDPE, the minimum temperature for stable operation was reduced from 530 to 510 °C.

The spouting velocity also showed a notable influence on HDPE pyrolysis, because an increase in the u/u_{ms} ratio leads to an increase in bed turbulence and the particles were able to describe longer trajectories, improving the gas-solid contact and lowering the temperature required to avoid bed defluidization. In fact, the temperature to ensure a good bed performance was 550 °C for a u/u_{ms} ratio of 1.2, whereas for ratios greater than 2.0 the temperature may be decreased to 520 °C.

The use of a spent FCC catalyst promoted cracking reactions that require lower activation energies, and therefore the pyrolysis took place at lower temperatures. The superior contact with the catalysts reached in the fountain confined spouted bed allowed for a remarkable reduction in pyrolysis temperature. Mentioned the above, the minimum temperature decreased from 520 °C (without catalyst) to 500, 480 and 460 °C when 7, 15 and 30 g of catalyst were loaded, respectively.

The insertion of a fountain confiner and non-porous draft tube in the CSBR allowed increasing the turbulence in the bed, thus increasing the solid circulation, which promotes the contact between the sand (or catalyst) and the melted plastic, as well as the heat transfer rate. Moreover, the fountain confiner allows operating with much finer catalyst particles than in conventional conical spouted beds without entrainment problems. Besides, another advantage of confining the fountain is that the gas is forced to flow down to leave the confiner through its bottom, which increases the volatile residence time in contact with the catalyst. This point is of great significance, since it promotes cracking reactions.

Effect of space-time

The cracking catalyst tested, spent FCC catalyst, proved to be beneficial in the plastic pyrolysis, as it allowed not only reducing waxes formation, but also improving gas fraction and liquid fuel fractions yields and their composition. In fact, the yields of waxes were negligible when space-times greater than 15 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ were used, operating at 550 °C. Moreover, the obtained products have a remarkable commercial interest, as is the case of light olefins, especially propylene and butenes, and liquid fuels in the range of gasoline and diesel. Besides, a considerable effect of space-time was observed, by enhancing the cracking reactions when space-time was increased, and therefore increasing the yield of $\text{C}_1\text{-C}_4$ gases by cracking of $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ hydrocarbons. However, in the range studied, space-time hardly affected the secondary reactions of isomerization, hydrogen transfer, cyclization, and aromatization.

Concerning the products yield, although waxes were the main products when a space-time of 7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ was used (66 wt %), full conversion towards light hydrocarbons was reached with space-times above 15 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$, with the $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ fraction being the main one (>51 wt %). Besides, an increase in space-time above 7 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ affected mostly ethylene, propylene, and butene yields, but hardly affected their selectivity. Thus, an increase in space-time from 15 to 45 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ increased the yield of ethylene, propylene and butene from 0.9, 7.9 and 9.7 wt % to 1.8, 8.6 and 11.2 wt %, respectively,

with maximum yields of methane, ethane, propane and butane of 0.6, 0.7, 1.1 and 5.7 wt %, respectively.

Effect of temperature

An increase in pyrolysis temperature improved process efficiency in terms of wax conversion in the catalytic cracking of HDPE over FCC spent catalyst. Thus, the wax yield decreased from 49.5 wt % at 475 °C to zero above 550 °C. The cracking of waxes led mainly to the formation of C₅-C₁₁ hydrocarbons, reaching a maximum yield of 61.2 wt % at 500 °C. Nevertheless, an increase in temperature led to severe cracking reactions enhancing the formation of the gas fraction due to the cracking of C₅-C₁₁ hydrocarbons. Thus, the gas yield increased from 19.8 to 27.8 wt % and that of the C₅-C₁₁ fraction decreased from 61.2 to 54.1 wt % when temperature was increased from 500 to 600 °C. Temperature hardly affected the yield of C₁₂-C₁₈; that is, this yield increased slightly at low temperatures and was almost constant when temperature was increased above 500 °C.

Concerning the gas fraction, it was mainly formed by light olefins, with butene being the main compound, whose yield increased from 4.4 to 10.4 wt % when temperature was raised from 475 to 600 °C. Likewise, the yield of ethylene and propylene increased when temperature was increased, reaching maximum values of 2.4 and 8.7 wt %, respectively, at 600 °C. An increase in temperature not only enhanced the yield of the three light olefins, but also had certain influence on their selectivity. Thus, the ethylene/butene ratio increased from 0.03 to 0.23 when temperature was increased from 475 to 600 °C. Regarding light alkanes, butane and propane yields reached maximum values of 5.4 and 1.0 wt % at 550 °C and decreased to 3.9 and 0.5 wt %, respectively, when temperature was raised to 600 °C. In contrast, the yields of methane and ethane increased as temperature was increased.

Influence of oxidative conditions

Operation under oxidative conditions improved the FCC catalyst performance, modified reaction mechanism and promoted cracking reactions. Thus, the oxidative pyrolysis product distribution shifted towards lighter compounds. The high yields of valuable light olefins obtained were especially remarkable, as their yields increased from 18.6 wt % for ER = 0 to around 30 wt % when operating with ER values of 0.1 and 0.2. However, the yield of the C₅-C₁₁ fraction decreased from 56.4 wt % operating under inert pyrolysis to 27.6 wt % operating with an ER of 0.2. Similarly, the yield of the C₁₂-C₁₈ decreased from

18.1 to 9.9 wt % in the same ER range. Furthermore, the deactivation rate under oxidative pyrolysis conditions was significantly lower. In fact, full conversion of waxes was observed after 90 min reaction, whereas unconverted waxes appear just after 60 min continuous operation in the inert pyrolysis runs, with the yield reaching a remarkable amount of 29.1 wt %.

The monitoring of FCC catalyst features with time on stream revealed a higher coke deposition rate under oxidative pyrolysis, i.e., approximately three times higher than in the inert pyrolysis process. However, the nature of this coke is more disordered and amorphous than that of coke produced in the inert pyrolysis. This increase in coke formation rate is related to the role played by light olefins, and their high concentration, as they are the main coke precursors in the cracking of plastics over the FCC catalyst. In spite of the higher coke deposition rate observed under oxidative conditions, a better stability was observed in continuous runs.

The main negative point of oxygen co-feeding into the reactor for plastics catalytic pyrolysis was the poor contribution of oxygen to the in situ coke combustion and in situ catalyst regeneration. Therefore, this important coke accumulation in the FCC catalysts requires the development of advanced operation strategies. In this respect, the operation with continuous catalyst circulation between the pyrolysis reactor and a combustor may be an interesting alternative for the full scale development of the process. The development of this process requires future studies in a modified bench scale unit incorporating a second reactor for catalyst regeneration.

9

NOMENCLATURE

Nomenclature

C/O	Catalyst/oil ratio
C_C	Coke content, wt %
$C_{p,i}$	Heat capacity of compound i, $L^2 T^{-2} M^{-1} K^{-1}$
D_C, D_i, D_0, H_T, H_C	Design parameters of the spouted bed reactor: diameter of the conical section, diameter of the bed bottom, diameter of the gas inlet, total height and height of the conical section, respectively, L
d_p	Particle diameter, μm
d_{pore}	Pore diameter, L
F	Mass flow rate of plastic, $M T^{-1}$
G	Gas flow rate, $M T^{-1}$
H/C	Hydrogen/carbon ratio
HHV, LHV	High and low heating values, $L^2 T^{-2}$
m_i, m_o	Mass flow rate of compound i produced and of the feed, $M T^{-1}$
$Q_{plastic}$	Mass flow rate of plastic, $M T^{-1}$
Q_{ms}	Volumetric flow rate of minimum spouting velocity, $L^3 T^{-1}$
S/B, S/C, S/P	Steam/biomass ratio, steam/carbon ratio and steam/plastic ratio
S_{BET}	BET specific surface area, $L^2 M^{-1}$
T	Temperature, K
t	Time, T
u, u_{ms}	Spouting and minimum spouting velocity, $L T^{-1}$

V_{pore}	Pore volume, $L^3 M^{-1}$
W_{bed}	Bed mass, M
x_i	Mass fraction of component i in the reaction medium
Y_i	Yield of compound i produced, wt %

Symbols

ΔH	Enthalpy, $L^2 T^{-2}$
ΔT	Difference in temperatures, K
γ	Angle of the conical section
τ	Space-time, $M T M^{-1}$

Abbreviations

ABS	Acrylonitrile butadiene styrene
ACV	Life cycle assessment
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BTX	Benzene, toluene and xylenes
CREC	Chemical Reactor Engineering Centre
CSBR	Conical spouted bed reactor
DSC	Differential scanning calorimetry
DTG	Derivative thermogravimetric
FBR	Fluidized bed reactor
FCC	Fluid catalytic cracking

FID	Flame ionization detector
GC	Gas chromatograph
HCO	Heavy cycle oil
HDPE	High-density polyethylene
HVGO	Heavy vacuum gas oil
LCO	Light cycle oil
LDPE	Low-density polyethylene
LLDPE	Linear low-density polyethylene
MS	Mass spectrometer
PAHs	Polycyclic aromatic hydrocarbons
PE	Polyethylene
PET	Polyethylene terephthalate
PMMA	Polymethyl methacrylate
PP	Polypropylene
PS	Polystyrene
PVC	Polyvinyl chloride
RON	Research octane number
TCD	Thermal conductivity detector
TG	Thermogravimetric
TPD	Temperature programmed desorption
TPO	Temperature programmed oxidation
VGO	Vacuum gasoil

10

REFERENCES

Abbas-Abadi, M. S., Haghghi, M. N., Yeganeh, H., McDonald, A. G., Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **109**, 272-277 (2014).

Abbas-Abadi, M. S., Ureel, Y., Eschenbacher, A., Vermeire, F. H., Varghese, R. J., Oenema, J., Stefanidis, G. D., Van Geem, K. M., Challenges and opportunities of light olefin production via thermal and catalytic pyrolysis of end-of-life polyolefins: Towards full recyclability. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **96**, 101046 (2023).

Aboulkas, A., El harfi, K., El Bouadili, A., Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Convers. Manage.*, **51**, 1363-1369 (2010).

Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. A., Antonakou, V., Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *J. Hazard. Mater.*, **149**, 536-542 (2007).

Acomb, J. C., Wu, C., Williams, P. T., The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks. *Appl. Catal., B*, **180**, 497-510 (2016).

Agarwal, G., Lattimer, B., Method for measuring the standard heat of decomposition of materials. *Thermochim. Acta*, **545**, 34-47 (2012).

Aguado, J., Serrano, D. P., Escola, J. M., Garagorri, E., Fernández, J. A., Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta. *Polym. Degrad. Stab.*, **69**, 11-16 (2000).

Aguado, J., Serrano, D. P., San Miguel, G., Castro, M. C., Madrid, S., Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 415-423 (2007).

Aguado, R., Combustión y Pirólisis de Residuos de Madera en Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (1999).

Aguado, R., Olazar, M., San Jose, M. J., Gaisan, B., Bilbao, J., Wax formation in the pyrolysis of polyolefins in a conical spouted bed reactor. *Energy Fuels*, **16**, 1429-1437 (2002).

Aguado, R., Prieto, R., José, M. J. S., Alvarez, S., Olazar, M., Bilbao, J., Defluidization modelling of pyrolysis of plastics in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. Process. : Process Intensif.*, **44**, 231-235 (2005).

Ahmad, A. A., Zawawi, N. A., Kasim, F. H., Inayat, A., Khasri, A., Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **53**, 1333-1347 (2016).

Ahmad, I., Ismail Khan, M., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., Ahmad, W., Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *Int. J. Green Energy*, **12**, 663-671 (2015).

Aisien, E. T., Otuya, I. C., Aisien, F. A., Thermal and catalytic pyrolysis of waste polypropylene plastic using spent FCC catalyst. *Environ. Technol. Innovation*, **22**, 101455 (2021).

Akah, A., Williams, J., Ghrami, M., An Overview of Light Olefins Production via Steam Enhanced Catalytic Cracking. *Catal. Surv. Asia*, **23**, 265-276 (2019).

Akpanudoh, N. S., Gobin, K., Manos, G., Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **235**, 67-73 (2005).

Al-asadi, M., Miskolczi, N., Eller, Z., Pyrolysis-gasification of wastes plastics for syngas production using metal modified zeolite catalysts under different ratio of nitrogen/oxygen. *J. Clean. Prod.*, **271**, 122186 (2020).

Al-Fatesh, A. S., AL-Garadi, N. Y. A., Osman, A. I., Al-Mubaddel, F. S., Ibrahim, A. A., Khan, W. U., Alanazi, Y. M., Alrashed, M. M., Alothman, O. Y., From plastic waste pyrolysis to Fuel: Impact of process parameters and material selection on hydrogen production. *Fuel*, **344**, 128107 (2023).

Ali, M. F., Ahmed, S., Qureshi, M. S., Catalytic coprocessing of coal and petroleum residues with waste plastics to produce transportation fuels. *Fuel Process. Technol.*, **92**, 1109-1120 (2011).

Ali, S., Garforth, A. A., Harris, D. H., Rawlence, D. J., Uemichi, Y., Polymer waste recycling over used catalysts. *Catal. Today*, **75**, 247-255 (2002).

Allan, D., Daly, J. H., Liggat, J. J., Oxidative and non-oxidative degradation of a TDI-based polyurethane foam: Volatile product and condensed phase

characterisation by FTIR and solid state ^{13}C NMR spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.*, **161**, 57-73 (2019).

Al-Rumaihi, A., Shahbaz, M., Mckay, G., Mackey, H., Al-Ansari, T., A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **167**, 112715 (2022).

Al-Salem, S. M., Lettieri, P., Baeyens, J., Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manage.*, **29**, 2625-2643 (2009).

Al-Salem, S. M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., Dutta, A., A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J. Environ. Manage.*, **197**, 177-198 (2017).

Al-Salem, S. M., Van Haute, M., Karam, H. J., Hakeem, A., Meuldermans, W., Patel, J., Hafeez, S., Manos, G., Constantinou, A., Fuel Range Properties of Oil and Wax Obtained from Catalytic Pyrolysis of Linear Low-Density Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor (FBR). *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 16383-16392 (2022).

Altzibar, H., Lopez, G., Aguado, R., Alvarez, S., San Jose, M. J., Olazar, M., Hydrodynamics of conical spouted beds using different types of internal devices. *Chem. Eng. Technol.*, **32**, 463-469 (2009).

Altzibar, H., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M., Minimum spouting velocity of conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 2995-3006 (2013).

Altzibar, H., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M., Operating and peak pressure drops in conical spouted beds equipped with draft tubes of different configuration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 415-427 (2014).

Altzibar, H., Estiati, I., Lopez, G., Saldarriaga, J. F., Aguado, R., Bilbao, J., Olazar, M., Fountain confined conical spouted beds. *Powder Technol.*, **312**, 334-346 (2017).

Alvarez, J., Amutio, M., Lopez, G., Barbarias, I., Bilbao, J., Olazar, M., Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.*, **273**, 173-183 (2015).

Aminu, I., Nahil, M. A., Williams, P. T., Hydrogen from Waste Plastics by Two-Stage Pyrolysis/Low-Temperature Plasma Catalytic Processing. *Energy Fuels*, **34**, 11679-11689 (2020).

Amutio, M., Estrategias para la Pirólisis Rápida de Biomasa en Reactor Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2011).

Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Resour. Conserv. Recycl.*, **59**, 23-31 (2012a).

Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Bilbao, J., Olazar, M., Biomass Oxidative Flash Pyrolysis: Autothermal Operation, Yields and Product Properties. *Energy Fuels*, **26**, 1353-1362 (2012b).

Anderson, P. C., Sharkey, J. M., Walsh, R. P., Calculation of the research octane number of motor gasolines from gas chromatographic data and a new approach to motor gasoline quality control. *J. Inst. Pet.*, **58**, 83-94 (1972).

Arabiourrutia, M., Productos y Cinética de la Pirólisis Térmica y Catalítica de Neumáticos en Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2007).

Arabiourrutia, M., Elordi, G., Lopez, G., Borsella, E., Bilbao, J., Olazar, M., Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **94**, 230-237 (2012).

Arabiourrutia, M., Lopez, G., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M., Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis - A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **129**, 109932 (2020).

Arandes, J. M., Abajo, I., Lopez-Valerio, D., Fernandez, I., Azkoiti, M. J., Olazar, M., Bilbao, J., Transformation of Several Plastic Wastes into Fuels by Catalytic Cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4523-4529 (1997).

Arandes, J. M., Abajo, I., Fernández, I., Azkoiti, M. J., Bilbao, J., Effect of HZSM-5 zeolite addition to a fluid catalytic cracking catalyst. Study in a laboratory reactor operating under industrial conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1917-1924 (2000).

Arandes, J. M., Erena, J., Bilbao, J., Lopez-Valerio, D., de, I. P., Valorization of Polyolefins Dissolved in Light Cycle Oil over HY Zeolites under Fluid Catalytic Cracking Unit Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3952-3961 (2003a).

Arandes, J. M., Erena, J., Olazar, M., Bilbao, J., de, I. P., Valorization of the Blends Polystyrene/Light Cycle Oil and Polystyrene Butadiene/Light Cycle Oil over Different HY Zeolites under FCC Unit Conditions. *Energy Fuels*, **18**, 218-227 (2003b).

Arandes, J. M., Azkoiti, M. J., Torre, I., Olazar, M., Castano, P., Effect of HZSM-5 catalyst addition on the cracking of polyolefin pyrolysis waxes under FCC conditions. *Chem. Eng. J.*, **132**, 17-26 (2007a).

Arandes, J. M., Torre, I., Castano, P., Olazar, M., Bilbao, J., Catalytic Cracking of Waxes Produced by the Fast Pyrolysis of Polyolefins. *Energy Fuels*, **21**, 561-569 (2007b).

Arandes, J. M., Torre, I., Azkoiti, M. J., Castano, P., Bilbao, J., de Lasa, H., Effect of catalyst properties on the cracking of polypropylene pyrolysis waxes under FCC conditions. *Catal. Today*, **133-135**, 413-419 (2008).

Arena, U., Cammarota, A., Mastellone, M. L., The phenomenology of comminution in the fluidized bed combustion of packaging-derived fuels. *Fuel*, **77**, 1185-1193 (1998).

Arena, U., Mastellone, M. L., Defluidization phenomena during the pyrolysis of two plastic wastes. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2849-2860 (2000).

Arena, U., Mastellone, M. L., The phenomenology of bed defluidization during the pyrolysis of a food-packaging plastic waste. *Powder Technol.*, **120**, 127-133 (2001).

Arena, U., Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Manage.*, **32**, 625-639 (2012).

Arena, U., Zaccariello, L., Mastellone, M. L., Fluidized bed gasification of waste-derived fuels. *Waste Manage.*, **30**, 1212-1219 (2010).

Arregi, A., Lopez, G., Amutio, M., Barbarias, I., Bilbao, J., Olazar, M., Hydrogen production from biomass by continuous fast pyrolysis and in-line steam reforming. *RSC Adv.*, **6**, 25975-25985 (2016).

Arregi, A., Pyrolysis and in-line Catalytic Steam Reforming of Biomass and Biomass/Plastic Mixtures for H₂ Production, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2017).

Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M., Hydrogen-rich gas production by continuous pyrolysis and in-line catalytic reforming of pine wood waste and HDPE mixtures. *Energy Convers. Manage.*, **136**, 192-201 (2017).

Arregi, A., Seifali Abbas-Abadi, M., Lopez, G., Santamaria, L., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., CeO₂ and La₂O₃ Promoters in the Steam Reforming of Polyolefinic Waste Plastic Pyrolysis Volatiles on Ni-Based Catalysts. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 17307-17321 (2020).

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 2064-2069 (2010).

Artetxe, M., Producción de Olefinas a partir de Polietileno por Pirólisis y Craqueo en Línea, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2012).

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M., Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chem. Eng. J.*, **207-208**, 27-34 (2012a).

Artetxe, M., Lopez, G., Elordi, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Production of light olefins from polyethylene in a two-step process: Pyrolysis in a conical spouted bed and downstream high-temperature thermal cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 13915-13923 (2012b).

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M., Cracking of high density polyethylene pyrolysis waxes on HZSM-5 catalysts of different acidity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 10637-10645 (2013).

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Barbarias, I., Arregi, A., Aguado, R., Bilbao, J., Olazar, M., Styrene recovery from polystyrene by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Waste Manage.*, **45**, 126-133 (2015).

Atxutegi, A., Tellabide, M., Lopez, G., Aguado, R., Bilbao, J., Olazar, M., Implementation of a borescopic technique in a conical spouted bed for tracking spherical and irregular particles. *Chem. Eng. J.*, **374**, 39-48 (2019).

- Azizi, K., Keshavarz Moraveji, M., Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Olazar, M., On the pyrolysis of different microalgae species in a conical spouted bed reactor: Bio-fuel yields and characterization. *Bioresour. Technol.*, **311**, 123561 (2020).
- Aznar, M. P., Caballero, M. A., Sancho, J. A., Frances, E., Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. *Fuel Process. Technol.*, **87**, 409-420 (2006).
- Bajad, G. S., Vijayakumar, R. P., Gupta, A. G., Jagtap, V., Singh, Y. P., Production of liquid hydrocarbons, carbon nanotubes and hydrogen rich gases from waste plastic in a multi-core reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **125**, 83-90 (2017).
- Barbarias, I., Proceso de Pirólisis y Reformado en Línea para la Producción de H₂ a partir de Residuos Plásticos, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2015).
- Barbarias, I., Lopez, G., Alvarez, J., Artetxe, M., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., A sequential process for hydrogen production based on continuous HDPE fast pyrolysis and in-line steam reforming. *Chem. Eng. J.*, **296**, 191-198 (2016a).
- Barbarias, I., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Alvarez, J., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., Steam reforming of plastic pyrolysis model hydrocarbons and catalyst deactivation. *Appl. Catal. , A*, **527**, 152-160 (2016b).
- Barbarias, I., Lopez, G., Artetxe, M., Arregi, A., Santamaria, L., Bilbao, J., Olazar, M., Pyrolysis and in-line catalytic steam reforming of polystyrene through a two-step reaction system. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **122**, 502-510 (2016c).
- Barbarias, I., Lopez, G., Artetxe, M., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., Valorisation of different waste plastics by pyrolysis and in-line catalytic steam reforming for hydrogen production. *Energy Convers. Manage.*, **156**, 575-584 (2018).
- Barbarias, I., Artetxe, M., Lopez, G., Arregi, A., Santamaria, L., Bilbao, J., Olazar, M., Catalyst performance in the HDPE pyrolysis-reforming under reaction-regeneration cycles. *Catalysts*, **9**, 414 (2019).

- Bartels, M., Lin, W., Nijenhuis, J., Kapteijn, F., van Ommen, J. R., Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **34**, 633-666 (2008).
- Berruenco, C., Mastral, E. J., Esperanza, E., Ceamanos, J., Production of waxes and tars from the continuous pyrolysis of high density polyethylene. Influence of operation variables. *Energy Fuels*, **16**, 1148-1153 (2002).
- Biakhmetov, B., Dostiyarov, A., Ok, Y. S., You, S., A review on catalytic pyrolysis of municipal plastic waste. *WIREs Energy Environ.*, **12**, e495 (2023).
- Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **46**, 1-13 (1998).
- Bollas, G. M., Lappas, A. A., Iatridis, D. K., Vasalos, I. A., Five-lump kinetic model with selective catalyst deactivation for the prediction of the product selectivity in the fluid catalytic cracking process. *Catal. Today*, **127**, 31-43 (2007).
- Brachet, P., Høydal, L. T., Hinrichsen, E. L., Melum, F., Modification of mechanical properties of recycled polypropylene from post-consumer containers. *Waste Manage.*, **28**, 2456-2464 (2008).
- Bridgwater, A. V., Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*, **38**, 68-94 (2012).
- Bruns, M. C., Ezekoye, O. A., Modeling differential scanning calorimetry of thermally degrading thermoplastics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **105**, 241-251 (2014).
- Butler, E., Devlin, G., Meier, D., McDonnell, K., A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **15**, 4171-4186 (2011).
- Čabalová, I., Ház, A., Krilek, J., Bubeníková, T., Melicherčík, J., Kuvik, T., Recycling of Wastes Plastics and Tires from Automotive Industry. *Polymers*, **13**, 2210 (2021).
- Campuzano, F., Brown, R. C., Martínez, J. D., Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **102**, 372-409 (2019).
- Castano, P., Elordi, G., Olazar, M., Aguayo, A. T., Pawelec, B., Bilbao, J., Insights into the coke deposited on HZSM-5, H beta and HY zeolites during the cracking of polyethylene. *Appl. Catal., B*, **104**, 91-100 (2011).
-

Castano, P., Elordi, G., Ibanez, M., Olazar, M., Bilbao, J., Pathways of coke formation on an MFI catalyst during the cracking of waste polyolefins. *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 504-508 (2012).

Cerqueira, H. S., Caeiro, G., Costa, L., Ramôa Ribeiro, F., Deactivation of FCC catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **292**, 1-13 (2008).

Chai, Y., Gao, N., Wang, M., Wu, C., H₂ production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass under novel catalyst Ni-CaO-C. *Chem. Eng. J.*, **382**, 122947 (2020).

Chang, S. H., Plastic waste as pyrolysis feedstock for plastic oil production: A review. *Sci. Total Environ.*, **877**, 162719 (2023).

Chen, J., Sun, J., Wang, Y., Catalysts for Steam Reforming of Bio-oil: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 4627-4637 (2017).

Chen, W., Pratim Biswas, P., Kwon, E. E., Park, Y., Rajendran, S., Gnanasekaran, L., Chang, J., Optimization of the process parameters of catalytic plastic pyrolysis for oil production using design of experiment approaches: A review. *Chem. Eng. J.*, **471**, 144695 (2023).

Chen, Z., Zhang, X., Yang, F., Peng, H., Zhang, X., Zhu, S., Che, L., Deactivation of a Y-zeolite based catalyst with coke evolution during the catalytic pyrolysis of polyethylene for fuel oil. *Appl. Catal. , A*, **609**, 117873 (2021).

Chirone, R., Miccio, F., Scala, F., Mechanism and prediction of bed agglomeration during fluidized bed combustion of a biomass fuel: Effect of the reactor scale. *Chem. Eng. J.*, **123**, 71-80 (2006).

Cho, M. H., Jung, S. H., Kim, J. S., Pyrolysis of mixed plastic wastes for the recovery of benzene, toluene, and xylene (BTX) aromatics in a fluidized bed and chlorine removal by applying various additives. *Energy Fuels*, **24**, 1389-1395 (2010).

Choi, M., Jeong, Y., Kim, J., Air gasification of polyethylene terephthalate using a two-stage gasifier with active carbon for the production of H₂ and CO. *Energy*, **223**, 120122 (2021).

Coelho, A., Costa, L., Marques, M. M., Fonseca, I. M., Lemos, M. A. N. D. A., Lemos, F., The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of

high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis. *Appl. Catal., A*, **413-414**, 183-191 (2012).

Conesa, J. A., Font, R., Marcilla, A., Comparison between the pyrolysis of two types of polyethylenes in a fluidized bed reactor. *Energy Fuels*, **11**, 126-136 (1997).

Corma, A., Orchillés, A. V., Current views on the mechanism of catalytic cracking. *Microporous Mesoporous Mater.*, **35-36**, 21-30 (2000).

Cortazar, M., Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Santamaria, L., Bilbao, J., Olazar, M., Role of temperature on gasification performance and tar composition in a fountain enhanced conical spouted bed reactor. *Energy Convers. Manage.*, **171**, 1589-1597 (2018a).

Cortazar, M., Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Advantages of confining the fountain in a conical spouted bed reactor for biomass steam gasification. *Energy*, **153**, 455-463 (2018b).

Cortazar, M., Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Behaviour of primary catalysts in the biomass steam gasification in a fountain confined spouted bed. *Fuel*, **253**, 1446-1456 (2019).

Cortazar, M., Santamaria, L., Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Fe/olivine as primary catalyst in the biomass steam gasification in a fountain confined spouted bed reactor. *J. Ind. Eng. Chem.*, **99**, 364-379 (2021).

Cortazar, M., Implementation of Primary Strategies for the Improvement of Biomass Steam Gasification in a Spouted Bed Reactor, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2022).

Cortazar, M., Santamaria, L., Lopez, G., Alvarez, J., Zhang, L., Wang, R., Bi, X., Olazar, M., A comprehensive review of primary strategies for tar removal in biomass gasification. *Energy Convers. Manage.*, **276**, 116496 (2023).

Czernik, S., French, R. J., Production of hydrogen from plastics by pyrolysis and catalytic steam reform. *Energy Fuels*, **20**, 754-758 (2006).

Da Rosa, C. A., Freire, J. T., Fluid dynamics analysis of a draft-tube continuous spouted bed with particles bottom feed using CFD. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 7813-7820 (2009).

- Dai, L., Zhou, N., Li, H., Wang, Y., Liu, Y., Cobb, K., Cheng, Y., Lei, H., Chen, P., Ruan, R., Catalytic fast pyrolysis of low density polyethylene into naphtha with high selectivity by dual-catalyst tandem catalysis. *Sci. Total Environ.*, **771**, 144995 (2021).
- Dai, L., Zhou, N., Lv, Y., Cheng, Y., Wang, Y., Liu, Y., Cobb, K., Chen, P., Lei, H., Ruan, R., Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **93**, 101021 (2022).
- Dai, L., Karakas, O., Cheng, Y., Cobb, K., Chen, P., Ruan, R., A review on carbon materials production from plastic wastes. *Chem. Eng. J.*, **453**, 139725 (2023).
- Daligaux, V., Richard, R., Manero, M. H., Deactivation and regeneration of zeolite catalysts used in pyrolysis of plastic wastes—a process and analytical review. *Catalysts*, **11**, 770 (2021).
- Daouk, E., Van de Steene, L., Paviet, F., Martin, E., Valette, J., Salvador, S., Oxidative pyrolysis of wood chips and of wood pellets in a downdraft continuous fixed bed reactor. *Fuel*, **196**, 408-418 (2017).
- De La Puente, G., Klocker, C., Sedran, U., Conversion of waste plastics into fuels recycling polyethylene in FCC. *Appl. Catal. , B*, **36**, 279-285 (2002).
- Della Zassa, M., Favero, M., Canu, P., Two-steps selective thermal depolymerization of polyethylene. 1: Feasibility and effect of devolatilization heating policy. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **87**, 248-255 (2010).
- Ding, K., Liu, S., Huang, Y., Liu, S., Zhou, N., Peng, P., Wang, Y., Chen, P., Ruan, R., Catalytic microwave-assisted pyrolysis of plastic waste over NiO and HY for gasoline-range hydrocarbons production. *Energy Convers. Manage.*, **196**, 1316-1325 (2019).
- Dogu, O., Pelucchi, M., Van de Vijver, R., Van Steenberge, P. H. M., D'hooge, D. R., Cuoci, A., Mehl, M., Frassoldati, A., Faravelli, T., Van Geem, K. M., The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **84**, 100901 (2021).
- Donaj, P. J., Kaminsky, W., Buzeto, F., Yang, W., Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste Manage.*, **32**, 840-846 (2012).

Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Aguado, R., Bilbao, J., Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85**, 345-351 (2009).

Elordi, G., Pirólisis Térmica y Catalítica de Poliolefinas en un Reactor de Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2010).

Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., Product yields and compositions in the continuous pyrolysis of high-density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 6650-6659 (2011a).

Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., Continuous Polyolefin Cracking on an HZSM-5 Zeolite Catalyst in a Conical Spouted Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 6061-6070 (2011b).

Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Castano, P., Bilbao, J., Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, H beta and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Appl. Catal., B*, **102**, 224-231 (2011c).

Elordi, G., Olazar, M., Artetxe, M., Castano, P., Bilbao, J., Effect of the acidity of the HZSM-5 zeolite catalyst on the cracking of high density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Appl. Catal., A*, **415-416**, 89-95 (2012a).

Elordi, G., Olazar, M., Castaño, P., Artetxe, M., Bilbao, J., Polyethylene cracking on a spent FCC catalyst in a conical spouted bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 14008-14017 (2012b).

Erkiaga, A., Gasificación con Vapor de Biomasa y Plásticos en Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2014).

Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, **109**, 461-469 (2013).

Erkiaga, A., Lopez, G., Barbarias, I., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., HDPE pyrolysis-steam reforming in a tandem spouted bed-fixed bed reactor for H₂ production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **116**, 34-41 (2015).

Eschenbacher, A., Varghese, R. J., Abbas-Abadi, M. S., Van Geem, K. M., Maximizing light olefins and aromatics as high value base chemicals via single step catalytic conversion of plastic waste. *Chem. Eng. J.*, **428**, 132087 (2022a).

Eschenbacher, A., Varghese, R. J., Delikonstantis, E., Mynko, O., Goodarzi, F., Enemark-Rasmussen, K., Oenema, J., Abbas-Abadi, M. S., Stefanidis, G. D., Van Geem, K. M., Highly selective conversion of mixed polyolefins to valuable base chemicals using phosphorus-modified and steam-treated mesoporous HZSM-5 zeolite with minimal carbon footprint. *Appl. Catal., B*, **309**, 121251 (2022b).

Estiati, I., Tellabide, M., Saldarriaga, J. F., Altzibar, H., Olazar, M., Fine particle entrainment in fountain confined conical spouted beds. *Powder Technol.*, **344**, 278-285 (2019).

Faisal, F., Rasul, M. G., Jahirul, M. I., Schaller, D., Pyrolytic conversion of waste plastics to energy products: A review on yields, properties, and production costs. *Sci. Total Environ.*, **861**, 160721 (2023).

Farooq, A., Moogi, S., Jang, S., Kannapu, H. P. R., Valizadeh, S., Ahmed, A., Lam, S. S., Park, Y., Linear low-density polyethylene gasification over highly active Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst for enhanced hydrogen generation. *J. Ind. Eng. Chem.*, **94**, 336-342 (2021).

Fatehi, H., Bai, X., Structural evolution of biomass char and its effect on the gasification rate. *Appl. Energy*, **185**, Part 2, 998-1006 (2017).

Faust, K., Denifl, P., Hapke, M., Recent Advances in Catalytic Chemical Recycling of Polyolefins. *ChemCatChem*, **15**, e202300310 (2023).

Ferella, F., Innocenzi, V., Maggiore, F., Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. *Resour. Conserv. Recycl.*, **108**, 10-20 (2016).

Fernández, E., Strategies for the Improvement of Catalyst Stability in the Steam Reforming of Biomass Pyrolysis Volatiles, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2022).

Fernandez-Akarregi, A. R., Makibar, J., Lopez, G., Amutio, M., Olazar, M., Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis. *Fuel Process. Technol.*, **112**, 48-56 (2013).

- Fernandez-Akarregui, A. R., Makibar, J., Alava, I., Diaz, L., Cueva, F., Aguado, R., Lopez, G., Olazar, M., Sand attrition in conical spouted beds. *Particuology*, **10**, 592-599 (2012).
- Ferralis, N., Matys, E. D., Knoll, A. H., Hallmann, C., Summons, R. E., Rapid, direct and non-destructive assessment of fossil organic matter via microRaman spectroscopy. *Carbon*, **108**, 440-449 (2016).
- Foti, D., Preliminary analysis of concrete reinforced with waste bottles PET fibers. *Constr. Build. Mater.*, **25**, 1906-1915 (2011).
- Gaisan, B., Aspectos Básicos de la Tecnología de Pirólisis de Plásticos en un Reactor de Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2002).
- Gao, N., Chen, K., Lai, X., Quan, C., Catalytic steam reforming of real tar under high-efficiency Ni/USY catalyst for H₂ production. *Fuel*, **306**, 121676 (2021a).
- Gao, N., Quan, C., Eller, Z., Toth, O., Miskolczi, N., Al-asadi, M., Thermo-catalytic pyrolysis of wastes using bimetal-modified ZSM-5 catalyst: investigation of the reaction kinetic parameters. *Int. J. Energy Res.*, **45**, 8699-8710 (2021b).
- Garcia-Nunez, J. A., Pelaez-Samaniego, M. R., Garcia-Perez, M. E., Fonts, I., Abrego, J., Westerhof, R. J. M., Garcia-Perez, M., Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. *Energy Fuels*, **31**, 5751-5775 (2017).
- Goto, M., Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids*, **47**, 500-507 (2009).
- Grause, G., Matsumoto, S., Kameda, T., Yoshioka, T., Pyrolysis of Mixed Plastics in a Fluidized Bed of Hard Burnt Lime. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 5459-5466 (2011).
- Guddeti, R. R., Knight, R., Grossmann, E. D., Depolymerization of polyethylene using induction-coupled plasma technology. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **20**, 37-64 (2000a).
- Guddeti, R. R., Knight, R., Grossmann, E. D., Depolymerization of polypropylene in an induction-coupled plasma (ICP) reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1171-1176 (2000b).
-

- Guisnet, M., Magnoux, P., Organic chemistry of coke formation. *Appl. Catal., A*, **212**, 83-96 (2001).
- Hagelberg, P., Eilos, I., Hiltunen, J., Lipiäinen, K., Niemi, V. M., Aittamaa, J., Krause, A. O. I., Kinetics of catalytic cracking with short contact times. *Appl. Catal., A*, **223**, 73-84 (2002).
- Han, S. W., Lee, J. J., Tokmurzin, D., Lee, S. H., Nam, J. Y., Park, S. J., Ra, H. W., Mun, T., Yoon, S. J., Yoon, S. M., Moon, J. H., Lee, J. G., Kim, Y., Rhee, Y. W., Seo, M. W., Gasification characteristics of waste plastics (SRF) in a bubbling fluidized bed: Effects of temperature and equivalence ratio. *Energy*, **238**, 121944 (2022a).
- Han, S. W., Tokmurzin, D., Lee, J. J., Park, S. J., Ra, H. W., Yoon, S. J., Mun, T., Yoon, S. M., Moon, J. H., Lee, J. G., Kim, Y., Rhee, Y. W., Seo, M. W., Gasification characteristics of waste plastics (SRF) in a bubbling fluidized bed: Use of activated carbon and olivine for tar removal and the effect of steam/carbon ratio. *Fuel*, **314**, 123102 (2022b).
- Harmon, R. E., Sribala, G., Broadbelt, L. J., Burnham, A. K., Insight into Polyethylene and Polypropylene Pyrolysis: Global and Mechanistic Models. *Energy Fuels*, **35**, 6765-6775 (2021).
- Hasan, M. M., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., Ashwath, N., Jahirul, M. I., Energy recovery from municipal solid waste using pyrolysis technology: A review on current status and developments. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **145**, 111073 (2021).
- Hasan, M. M., Batalha, N., Fraga, G., Ahmed, M. H. M., Pinard, L., Konarova, M., Pratt, S., Laycock, B., Zeolite shape selectivity impact on LDPE and PP catalytic pyrolysis products and coke nature†. *Sustain. Energy Fuels*, **6**, 1587-1602 (2022).
- He, M., Xiao, B., Hu, Z., Liu, S., Guo, X., Luo, S., Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 1342-1348 (2009).
- Henry, D. G., Jarvis, I., Gillmore, G., Stephenson, M., Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology. *Earth Sci. Rev.*, **198**, 102936 (2019).

- Hernandez, M.d.R., Gómez, A., Garcia, A. N., Agulló, J., Marcilla, A., Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5 catalytic pyrolysis of HDPE. *Appl. Catal. , A*, **317**, 183-194 (2007a).
- Hernandez, M.d.R., Garcia, A. N., Marcilla, A., Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 272-281 (2007b).
- Hou, J., Lian, Y., zeng, Z., Luo, H., Wang, H., Sun, Y., Converting waste agricultural film to polyethylene waxes: A mechanism and whitening study. *Polym. Degrad. Stab.*, **216**, 110484 (2023).
- Huang, W. C., Huang, M. S., Huang, C. F., Chen, C. C., Ou, K. L., Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts. *Fuel*, **89**, 2305-2316 (2010).
- Huang, Y., Li, B., Liu, D., Xie, X., Zhang, H., Sun, H., Hu, X., Zhang, S., Fundamental Advances in Biomass Autothermal/Oxidative Pyrolysis: A Review. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 11888-11905 (2020).
- Ibanez, M., Artetxe, M., Lopez, G., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M., Castano, P., Identification of the coke deposited on an HZSM-5 zeolite catalyst during the sequenced pyrolysis-cracking of HDPE. *Appl. Catal. , B*, **148-149**, 436-445 (2014).
- Irfan, M. F., Usman, M. R., Kusakabe, K., Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. *Energy*, **36**, 12-40 (2011).
- Ishikura, T., Nagashima, H., Ide, M., Hydrodynamics of a spouted bed with a porous draft tube containing a small amount of finer particles. *Powder Technol.*, **131**, 56-65 (2003).
- Jiang, J., Shi, K., Zhang, X., Yu, K., Zhang, H., He, J., Ju, Y., Liu, J., From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, **10**, 106867 (2022).
- Juliastuti, S. R., Hendrianie, N., Ramadhan, P. J., Satria, D. H., Microwave pyrolysis of multilayer plastic waste (LDPE) using zeolite catalyst. *AIP Conf. Proc.*, **1840**, 110001 (2017).
-

- Jung, S. H., Cho, M. H., Kang, B. S., Kim, J. S., Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Process. Technol.*, **91**, 277-284 (2010).
- Kállai, M., Veres, Z., Balla, J., Response of flame ionization detectors to different homologous series. *Chromatographia*, **54**, 511-517 (2001).
- Kaminsky, W., Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres in a fluid bed reactor. *Resour. Recovery Conserv.*, **5**, 205-216 (1980).
- Kaminsky, W., Chemical recycling of mixed plastics of pyrolysis. *Adv. Polym. Technol.*, **14**, 337-344 (1995).
- Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon, C., Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **32**, 19-27 (1995).
- Kaminsky, W., Kim, J. S., Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 127-134 (1999).
- Kaminsky, W., Mennerich, C., Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58**, 803-811 (2001).
- Kaminsky, W., Predel, M., Sadiki, A., Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polym. Degrad. Stab.*, **85**, 1045-1050 (2004).
- Kang, B. S., Kim, S. G., Kim, J. S., Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **81**, 7-13 (2008).
- Karagöz, S., Yanik, J., Uçar, S., Song, C., Catalytic coprocessing of low-density polyethylene with VGO using metal supported on activated carbon. *Energy Fuels*, **16**, 1301-1304 (2002).
- Karagöz, S., Yanik, J., Uçar, S., Sağlam, M., Song, C., Catalytic and thermal degradation of high-density polyethylene in vacuum gas oil over non-acidic and acidic catalysts. *Appl. Catal. , A*, **242**, 51-62 (2003).
- Karayildirim, T., Yanik, J., Uçar, S., Sağlam, M., Yüksel, M., Conversion of plastics/HVGO mixtures to fuels by two-step processing. *Fuel Process. Technol.*, **73**, 23-35 (2001).

Kasar, P., Sharma, D. K., Ahmaruzzaman, M., Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process. *J. Clean. Prod.*, **265**, 121639 (2020).

Kassargy, C., Awad, S., Burnens, G., Upreti, G., Kahine, K., Tazerout, M., Study of the effects of regeneration of USY zeolite on the catalytic cracking of polyethylene. *Appl. Catal., B*, **244**, 704-708 (2019).

Kern, S., Pfeifer, C., Hofbauer, H., Gasification of lignite in a dual fluidized bed gasifier - Influence of bed material particle size and the amount of steam. *Fuel Process. Technol.*, **111**, 1-13 (2013).

Khaghanikavkani, E., Farid, M. M., Mathematical modelling of microwave pyrolysis. *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, **11**, 543-559 (2013).

Kodera, Y., Ishihara, Y., Kuroki, T., Novel process for recycling waste plastics to fuel gas using a moving-bed reactor. *Energy Fuels*, **20**, 155-158 (2006).

Koppatz, S., Schmid, J. C., Pfeifer, C., Hofbauer, H., The effect of bed particle inventories with different particle sizes in a dual fluidized bed pilot plant for biomass steam gasification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 10492-10502 (2012).

Kumagai, S., Nakatani, J., Saito, Y., Fukushima, Y., Yoshioka, T., Latest trends and challenges in feedstock recycling of polyolefinic plastics. *J. Jpn. Pet. Inst.*, **63**, 345-364 (2020).

Kumagai, S., Hosaka, T., Kameda, T., Yoshioka, T., Removal of toxic HCN and recovery of H₂-rich syngas via catalytic reforming of product gas from gasification of polyimide over Ni/Mg/Al catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **123**, 330-339 (2017).

Lee, H. W., Park, Y. K., Catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over desilicated beta and AL-MSU-F. *Catalysts*, **8**, 501 (2018).

Lee, K. H., Noh, N. S., Shin, D. H., Seo, Y., Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 539-544 (2002).

Levine, S. E., Broadbelt, L. J., Detailed mechanistic modeling of high-density polyethylene pyrolysis: Low molecular weight product evolution. *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 810-822 (2009).

- Li, C., Zhang, C., Gholizadeh, M., Hu, X., Different reaction behaviours of light or heavy density polyethylene during the pyrolysis with biochar as the catalyst. *J. Hazard. Mater.*, **399**, 123075 (2020).
- Li, D., Berruti, F., Briens, C., Autothermal fast pyrolysis of birch bark with partial oxidation in a fluidized bed reactor. *Fuel*, **121**, 27-38 (2014).
- Li, S., Cañete Vela, I., Järvinen, M., Seemann, M., Polyethylene terephthalate (PET) recycling via steam gasification – The effect of operating conditions on gas and tar composition. *Waste Manage.*, **130**, 117-126 (2021).
- Lin, H. T., Huang, M. S., Luo, J. W., Lin, L. H., Lee, C. M., Ou, K. L., Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process. *Fuel Process. Technol.*, **91**, 1355-1363 (2010a).
- Lin, Y. H., Hwu, W. H., Ger, M. D., Yeh, T. F., Dwyer, J., A combined kinetic and mechanistic modelling of the catalytic degradation of polymers. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **171**, 143-151 (2001).
- Lin, Y. H., Yang, M. H., Yeh, T. F., Ger, M. D., Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor. *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 121-128 (2004).
- Lin, Y. H., Yang, M. H., Chemical catalysed recycling of waste polymers: Catalytic conversion of polypropylene into fuels and chemicals over spent FCC catalyst in a fluidised-bed reactor. *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 813-821 (2007a).
- Lin, Y. H., Yang, M. H., Catalytic conversion of commingled polymer waste into chemicals and fuels over spent FCC commercial catalyst in a fluidised-bed reactor. *Appl. Catal. , B*, **69**, 145-153 (2007b).
- Lin, Y. H., Yang, M. H., Tertiary recycling of polyethylene waste by fluidised-bed reactions in the presence of various cracking catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **83**, 101-109 (2008).
- Lin, Y. H., Yang, M. H., Wei, T. T., Hsu, C. T., Wu, K. J., Lee, S. L., Acid-catalyzed conversion of chlorinated plastic waste into valuable hydrocarbons over post-use commercial FCC catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **87**, 154-162 (2010b).

Liu, W., Hu, C., Yang, Y., Tong, D., Li, G., Zhu, L., Influence of ZSM-5 zeolite on the pyrolytic intermediates from the co-pyrolysis of pubescens and LDPE. *Energy Convers. Manage.*, **51**, 1025-1032 (2010).

Liu, X., Zhang, Y., Nahil, M. A., Williams, P. T., Wu, C., Development of Ni- and Fe- based catalysts with different metal particle sizes for the production of carbon nanotubes and hydrogen from thermo-chemical conversion of waste plastics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **125**, 32-39 (2017).

Liu, Y., Shi, J., Jin, H., Guo, L., Current research progress of physical and biological methods for disposing waste plastics. *J. Clean. Prod.*, **408**, 137199 (2023).

Lopez, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A., Aranzabal, A., Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Appl. Catal. , B*, **104**, 211-219 (2011).

Lopez, G., Pirólisis Atmosférica y a Vacío de Neumáticos con Alimentación Continua en un Reactor Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2008).

Lopez, G., Olazar, M., Aguado, R., Elordi, G., Amutio, M., Artetxe, M., Bilbao, J., Vacuum Pyrolysis of Waste Tires by Continuously Feeding into a Conical Spouted Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 8990-8997 (2010a).

Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., Olazar, M., Bilbao, J., Recycling poly-(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **49**, 1089-1094 (2010b).

Lopez, G., Erkiaga, A., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Hydrogen Production by High Density Polyethylene Steam Gasification and In-Line Volatile Reforming. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 9536-9544 (2015).

Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., Assessment of steam gasification kinetics of the char from lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. *Energy*, **107**, 493-501 (2016).

Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **73**, 346-368 (2017a).

- Lopez, G., Cortazar, M., Alvarez, J., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Assessment of a conical spouted with an enhanced fountain bed for biomass gasification. *Fuel*, **203**, 825-831 (2017b).
- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M., Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **82**, 576-596 (2018).
- Lopez, G., Santamaria, L., Lemonidou, A., Zhang, S., Wu, C., Sipra, A. T., Gao, N., Hydrogen generation from biomass by pyrolysis. *Nat. Rev. Methods Primers*, **2**, 20 (2022).
- Luo, G., Suto, T., Yasu, S., Kato, K., Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed. *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 97-102 (2000).
- Luo, H., Tu, C., He, D., Zhang, A., Sun, J., Li, J., Xu, J., Pan, X., Interactions between microplastics and contaminants: A review focusing on the effect of aging process. *Sci. Total Environ.*, **899**, 165615 (2023).
- Makibar, J., Fernandez-Akarregi, A. R., Amutio, M., Lopez, G., Olazar, M., Performance of a conical spouted bed pilot plant for bio-oil production by poplar flash pyrolysis. *Fuel Process. Technol.*, **137**, 283-289 (2015).
- Makibar, J., Fernandez-Akarregi, A. R., Diaz, L., Lopez, G., Olazar, M., Pilot scale conical spouted bed pyrolysis reactor: Draft tube selection and hydrodynamic performance. *Powder Technol.*, **219**, 49-58 (2012).
- Manos, G., Garforth, A., Dwyer, J., Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene over Different Zeolitic Structures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1198-1202 (2000).
- Marcilla, A., Beltrán, M. I., Hernández, F., Navarro, R., HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene. *Appl. Catal. , A*, **278**, 37-43 (2004).
- Marcilla, A., García, Á N., del Remedio Hernández, M., Thermal degradation of LDPE - Vacuum gas oil mixtures for plastic wastes valorization. *Energy Fuels*, **21**, 870-880 (2007).

- Marcilla, A., Hernández, M. d. R., García, A. N., Degradation of LDPE/VGO mixtures to fuels using a FCC equilibrium catalyst in a sand fluidized bed reactor. *Appl. Catal. , A*, **341**, 181-191 (2008a).
- Marcilla, A., Beltrán, M. I., Navarro, R., Evolution of Products Generated during the Dynamic Pyrolysis of LDPE and HDPE over HZSM5. *Energy Fuels*, **22**, 2917-2924 (2008b).
- Marcilla, A., Beltrán, M. I., Navarro, R., Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Appl. Catal. , B*, **86**, 78-86 (2009a).
- Marcilla, A., Gómez-Siurana, A., Valdés, F. J., Evolution of the deactivation mode and nature of coke of HZSM-5 and USY zeolites in the catalytic cracking of low-density polyethylene during successive cracking runs. *Appl. Catal. , A*, **352**, 152-158 (2009b).
- Marczewski, M., Kamińska, E., Marczewska, H., Godek, M., Rokicki, G., Sokołowski, J., Catalytic decomposition of polystyrene. The role of acid and basic active centers. *Appl. Catal. , B*, **129**, 236-246 (2013).
- Mark, L. O., Cendejas, M. C., Hermans, I., The Use of Heterogeneous Catalysis in the Chemical Valorization of Plastic Waste. *ChemSusChem*, **13**, 5808-5836 (2020).
- Mastellone, M. L., Arena, U., Fluidized-bed pyrolysis of polyolefins wastes: Predictive defluidization model. *AIChE J.*, **48**, 1439-1447 (2002).
- Mastellone, M. L., Perugini, F., Ponte, M., Arena, U., Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 479-487 (2002).
- Mastellone, M. L., Arena, U., Bed defluidisation during the fluidised bed pyrolysis of plastic waste mixtures. *Polym. Degrad. Stab.*, **85**, 1051-1058 (2004).
- Mastral, F. J., Esperanza, E., García, P., Juste, M., Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **63**, 1-15 (2002).
- Mastral, J. F., Berruero, C., Gea, M., Ceamanos, J., Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite. *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 3330-3338 (2006a).
-

- Mastral, J. F., Berruoco, C., Ceamanos, J., Pyrolysis of High-Density Polyethylene in Free-Fall Reactors in Series. *Energy Fuels*, **20**, 1365-1371 (2006b).
- Mazloun, S., Aboumsallem, Y., Awad, S., Allam, N., Loubar, K., Modelling pyrolysis process for PP and HDPE inside thermogravimetric analyzer coupled with differential scanning calorimeter. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **176**, 121468 (2021).
- Meng, X., Xu, C., Gao, J., Li, L., Studies on catalytic pyrolysis of heavy oils: Reaction behaviors and mechanistic pathways. *Appl. Catal. , A*, **294**, 168-176 (2005).
- Meng, X., Xu, C., Gao, J., Effect of steam on heavy oil catalytic pyrolysis. *Pet. Chem.*, **47**, 83-86 (2007).
- Mertinkat, J., Kirsten, A., Predel, M., Kaminsky, W., Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**, 87-95 (1999).
- Mesa-Pérez, J. M., Rocha, J. D., Barbosa-Cortez, L. A., Penedo-Medina, M., Luengo, C. A., Cascarosa, E., Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. *Appl. Therm. Eng.*, **56**, 167-175 (2013).
- Metecan, I. H., Ozkan, A. R., Isler, R., Yanik, J., Saglam, M., Yuksel, M., Naphtha derived from polyolefins. *Fuel*, **84**, 619-628 (2005).
- Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., Nizami, A. S., Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Saf. Environ. Prot.*, **102**, 822-838 (2016).
- Milne, B. J., Behie, L. A., Berruti, F., Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using an internally circulating fluidized bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 157-166 (1999).
- Mishra, R., Kumar, A., Singh, E., Kumar, S., Recent Research Advancements in Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **11**, 2033-2049 (2023).
- Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jóver, B., Kalló, D., Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **72**, 235-242 (2004).

Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 517-526 (2006).

Muhammad, I., Manos, G., Simultaneous pretreatment and catalytic conversion of polyolefins into hydrocarbon fuels over acidic zeolite catalysts. *Process Saf. Environ. Prot.*, **146**, 702-717 (2021).

Murata, K., Brebu, M., Sakata, Y., The effect of silica-alumina catalysts on degradation of polyolefins by a continuous flow reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **89**, 30-38 (2010).

Murata, K., Hirano, Y., Sakata, Y., Uddin, M., Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **65**, 71-90 (2002).

Nabgan, W., Tuan Abdullah, T. A., Mat, R., Nabgan, B., Gambo, Y., Ibrahim, M., Ahmad, A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Saeh, I., Renewable hydrogen production from bio-oil derivative via catalytic steam reforming: An overview. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **79**, 347-357 (2017).

Nagashima, H., Ishikura, T., Ide, M., Effect of the Tube Shape on Gas and Particle Flow in Spouted Beds with A Porous Draft Tube. *Can. J. Chem. Eng.*, **87**, 228-236 (2009).

Nanda, S., Berruti, F., Thermochemical conversion of plastic waste to fuels: a review. *Environ. Chem. Lett.*, **19**, 123-148 (2021).

Ng, S. H., Conversion of Polyethylene Blended with VGO to Transportation Fuels by Catalytic Cracking. *Energy Fuels*, **9**, 216-224 (1995).

Nir, M. M., Miltz, J., Ram, A., Update on plastics and the environment. Progress and trends. *Plast. Eng.*, **49**, 75-93 (1993).

Ochoa, A., Barbarias, I., Artetxe, M., Gayubo, A. G., Olazar, M., Bilbao, J., Castaño, P., Deactivation dynamics of a Ni supported catalyst during the steam reforming of volatiles from waste polyethylene pyrolysis. *Appl. Catal. , B*, **209**, 554-565 (2017).

Odjo, A. O., García, A. N., Marcilla, A., Conversion of low density polyethylene into fuel through co-processing with vacuum gas oil in a fluid catalytic cracking riser reactor. *Fuel Process. Technol.*, **113**, 130-140 (2013).

- Odjo, A. O., García, A. N., Marcilla, A., Refinery nonconventional feedstocks: Influence of the coprocessing of vacuum gas oil and low density polyethylene in fluid catalytic cracking unit on full range gasoline composition. *Energy Fuels*, **28**, 1579-1593 (2014).
- Olazar, M., San José, M. J., Aguayo, A. T., Arandes, J. M., Bilbao, J., Stable operation conditions for gas-solid contact regimes in conical spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1784-1792 (1992).
- Olazar, M., José, M. J. S., Aguayo, A. T., Arandes, J. M., Bilbao, J., Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1245-1250 (1993a).
- Olazar, M., San José, M. J., Peñas, F. J., Aguyo, A. T., Arandes, J. M., Bilbao, J., A model for gas flow in jet spouted beds. *Can. J. Chem. Eng.*, **71**, 189-194 (1993b).
- Olazar, M., San, M. J., Peñas, F. J., Aguayo, A. T., Bilbao, J., Stability and Hydrodynamics of Conical Spouted Beds with Binary-Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2826-2834 (1993c).
- Olazar, M., San José, M. J., Aguayo, A. T., Arandes, J. M., Bilbao, J., Pressure drop in conical spouted beds. *Chem. Eng. J.*, **51**, 53-60 (1993d).
- Olazar, M., José, M. J. S., Peñas, F. J., Arandes, J. M., Bilbao, J., Gas flow dispersion in jet-spouted beds. Effect of geometric factors and operating conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3267-3273 (1994a).
- Olazar, M., José, M. J. S., Llamosas, R., Bilbao, J., Hydrodynamics of sawdust and mixtures of wood residues in conical spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 993-1000 (1994b).
- Olazar, M., San Jose, M. J., Llamosas, R., Alvarez, S., Bilbao, J., Study of Local Properties in Conical Spouted Beds Using An Optical-Fiber Probe. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4033-4039 (1995).
- Olazar, M., Measurement of particle velocities in conical spouted beds using an optical fiber probe. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4520-4527 (1998).
- Olazar, M., San Jose, M. J., Aguado, R., Gaisan, B., Bilbao, J., Bed Voidage in Conical Sawdust Beds in the Transition Regime between Spouting and Jet Spouting. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4120-4122 (1999).

- Olazar, M., San Jose, M. J., Alvarez, S., Morales, A., Bilbao, J., Design of Conical Spouted Beds for the Handling of Low-Density Solids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 655-661 (2004).
- Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., Bilbao, J., Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85**, 359-365 (2009).
- Onwudili, J. A., Muhammad, C., Williams, P. T., Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals. *J. Energy Inst.*, **92**, 1337-1347 (2019).
- Orozco, S., Alvarez, J., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., Pyrolysis of plastic wastes in a fountain confined conical spouted bed reactor: Determination of stable operating conditions. *Energy Convers. Manage.*, **229**, 113768 (2021a).
- Orozco, S., Artetxe, M., Lopez, G., Suarez, M., Bilbao, J., Olazar, M., Conversion of HDPE into Value Products by Fast Pyrolysis Using FCC Spent Catalysts in a Fountain Confined Conical Spouted Bed Reactor. *ChemSusChem*, **14**, 4291-4300 (2021b).
- Orozco, S., Lopez, G., Suarez, M. A., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M., Oxidative Fast Pyrolysis of High-Density Polyethylene on a Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst in a Fountain Confined Conical Spouted Bed Reactor. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 15791-15801 (2022).
- Pablos, A., Aguado, R., Tellabide, M., Altzibar, H., Freire, F. B., Bilbao, J., Olazar, M., A new fountain confinement device for fluidizing fine and ultrafine sands in conical spouted beds. *Powder Technol.*, **328**, 38-46 (2018).
- Pablos, A., Aguado, R., Vicente, J., Tellabide, M., Bilbao, J., Olazar, M., Elutriation, attrition and segregation in a conical spouted bed with a fountain confiner. *Particuology*, **51**, 35-44 (2020).
- Pakhmanova, O. A., Antonov, S. V., Dement'ev, K. I., Gerzeliev, I. M., Khadzhiev, S. N., Coprocessing of polymeric materials and high-boiling petroleum components by catalytic cracking. *Pet. Chem.*, **52**, 401-409 (2012).
-

- Palos, R., Gutiérrez, A., Vela, F. J., Olazar, M., Arandes, J. M., Bilbao, J., Waste Refinery: The Valorization of Waste Plastics and End-of-Life Tires in Refinery Units. A Review. *Energy Fuels*, **35**, 3529-3557 (2021).
- Palos, R., Rodríguez, E., Gutiérrez, A., Bilbao, J., Arandes, J. M., Cracking of plastic pyrolysis oil over FCC equilibrium catalysts to produce fuels: Kinetic modeling. *Fuel*, **316**, 123341 (2022).
- Park, D. W., Hwang, E. Y., Kim, J. R., Choi, J. K., Kim, Y. A., Woo, H. C., Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 193-198 (1999).
- Park, K., Jeong, Y., Guzelciftci, B., Kim, J., Two-stage pyrolysis of polystyrene: Pyrolysis oil as a source of fuels or benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes. *Appl. Energy*, **259**, 114240 (2020).
- Parku, G. K., Collard, F. X., Görgens, J. F., Pyrolysis of waste polypropylene plastics for energy recovery: Influence of heating rate and vacuum conditions on composition of fuel product. *Fuel Process. Technol.*, **209**, 106522 (2020).
- Passamonti, F. J., Sedran, U., Recycling of waste plastics into fuels. LDPE conversion in FCC. *Appl. Catal., B*, **125**, 499-506 (2012).
- Patnaik, S., Barick, A. K., Panda, A. K., Thermo-catalytic degradation of different consumer plastic wastes by zeolite a catalyst: A kinetic approach. *Prog. Rubber Plast. Recycling Technol.*, **37**, 148-164 (2021).
- Peng, Y., Wang, Y., Ke, L., Dai, L., Wu, Q., Cobb, K., Zeng, Y., Zou, R., Liu, Y., Ruan, R., A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products. *Energy Convers. Manage.*, **254**, 115243 (2022).
- Picciotti, M., Novel ethylene technologies developing, but steam cracking remains king. *Oil Gas J.*, **95**, 53-58 (1997).
- Plastics - the Facts 2022 • Plastics Europe. *Plast. Eur.* 2022.
- Polin, J. P., Peterson, C. A., Whitmer, L. E., Smith, R. G., Brown, R. C., Process intensification of biomass fast pyrolysis through autothermal operation of a fluidized bed reactor. *Appl. Energy*, **249**, 276-285 (2019).

- Predel, M., Kaminsky, W., Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 373-385 (2000).
- Putra, P. H. M., Rozali, S., Patah, M. F. A., Idris, A., A review of microwave pyrolysis as a sustainable plastic waste management technique. *J. Environ. Manage.*, **303**, 114240 (2022).
- Qin, L., Han, J., Zhao, B., Wang, Y., Chen, W., Xing, F., Thermal degradation of medical plastic waste by in-situ FTIR, TG-MS and TG-GC/MS coupled analyses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **136**, 132-145 (2018).
- Qureshi, M. S., Oasmaa, A., Pihkola, H., Deviatkin, I., Tenhunen, A., Mannila, J., Minkkinen, H., Pohjakallio, M., Laine-Ylijoki, J., Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **152**, 104804 (2020).
- Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K., Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manage.*, **69**, 24-58 (2017).
- Rahimi, N., Karimzadeh, R., Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl. Catal., A*, **398**, 1-17 (2011).
- Rehan, M., Miandad, R., Barakat, M. A., Ismail, I. M. I., Almeelbi, T., Gardy, J., Hassanpour, A., Khan, M. Z., Demirbas, A., Nizami, A. S., Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **119**, 162-175 (2017).
- Robertson, J., Diamond-like amorphous carbon. *Mater Sci Eng R Rep*, **37**, 129-281 (2002).
- Rodríguez, E., Palos, R., Gutiérrez, A., Vela, F. J., Arandes, J. M., Bilbao, J., Effect of the FCC Equilibrium Catalyst Properties and of the Cracking Temperature on the Production of Fuel from HDPE Pyrolysis Waxes. *Energy Fuels*, **33**, 5191-5199 (2019).
- Rodríguez, E., Palos, R., Gutiérrez, A., Trueba, D., Arandes, J. M., Bilbao, J., Towards waste refinery: Co-feeding HDPE pyrolysis waxes with VGO into the catalytic cracking unit. *Energy Convers. Manage.*, **207**, 112554 (2020).
- Rodríguez-Luna, L., Bustos-Martínez, D., Valenzuela, E., Two-step pyrolysis for waste HDPE valorization. *Process Saf. Environ. Prot.*, **149**, 526-536 (2021).
-

- Rosi, L., Bartoli, M., Frediani, M., Microwave assisted pyrolysis of halogenated plastics recovered from waste computers. *Waste Manage.*, **73**, 511-522 (2018).
- Rutberg, P. G., Kuznetsov, V. A., Serba, E. O., Popov, S. D., Surov, A. V., Nakonechny, G. V., Nikonov, A. V., Novel three-phase steam-air plasma torch for gasification of high-caloric waste. *Appl. Energy*, **108**, 505-514 (2013).
- Saad, J. M., Nahil, M. A., Williams, P. T., Influence of process conditions on syngas production from the thermal processing of waste high density polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **113**, 35-40 (2015).
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., Pöschl, U., Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, **43**, 1731-1742 (2005).
- Saeaug, K., Phusunti, N., Phetwarotai, W., Assabumrungrat, S., Cheirsilp, B., Catalytic pyrolysis of petroleum-based and biodegradable plastic waste to obtain high-value chemicals. *Waste Manage.*, **127**, 101-111 (2021).
- Sakata, Y., Uddin, M. A., Muto, A., Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 135-155 (1999).
- Saldarriaga, J. F., Grace, J., Lim, C. J., Wang, Z., Xu, N., Atxutegi, A., Aguado, R., Olazar, M., Bed-to-surface heat transfer in conical spouted beds of biomass-sand mixtures. *Powder Technol.*, **283**, 447-454 (2015).
- Salmiaton, A., Garforth, A. A., Multiple use of waste catalysts with and without regeneration for waste polymer cracking. *Waste Manage.*, **31**, 1139-1145 (2011).
- San Jose, M. J., Olazar, M., Aguayo, A. T., Arandes, J. M., Bilbao, J., Expansion of spouted beds in conical contactors. *Chem. Eng. J.*, **51**, 45-52 (1993).
- San Jose, M. J., Olazar, M., Pena, F. J., Bilbao, J., Segregation in Conical Spouted Beds with Binary and Ternary Mixtures of Equidensity Spherical-Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1838-1844 (1994).
- San Jose, M. J., Olazar, M., Peñas, F. J., Arandes, J. M., Bilbao, J., Correlation for calculation of the gas dispersion coefficient in conical spouted beds. *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 2161-2172 (1995).

- San Jose, M. J., Olazar, M., Alvarez, S., Izquierdo, M. A., Bilbao, J., Solid cross-flow into the spout and particle trajectories in conical spouted beds. *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 3561-3570 (1998a).
- San Jose, M. J., Olazar, M., Alvarez, S., Bilbao, J., Local Bed Voidage in Conical Spouted Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2553-2558 (1998b).
- San Jose, M. J., Alvarez, S., Morales, A., Olazar, M., Bilbao, J., Solid cross-flow into the spout and particle trajectories in conical spouted beds consisting of solids of different density and shape. *Chem. Eng. Res. Des.*, **84**, 487-494 (2006).
- San Jose, M. J., Alvarez, S., de Salazar, A. O., Olazar, M., Bilbao, J., Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. Effect of the diameter of the draft tube and of the height of entrainment zone. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2877-2884 (2007).
- Santamaria, L., Design and Performance of Ni-based Catalysts for the Steam Reforming of Biomass Fast Pyrolysis Volatiles, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2019).
- Santamaria, L., Lopez, G., Fernandez, E., Cortazar, M., Arregi, A., Olazar, M., Bilbao, J., Progress on Catalyst Development for the Steam Reforming of Biomass and Waste Plastics Pyrolysis Volatiles: A Review. *Energy Fuels*, **35**, 17051-17084 (2021).
- Santos, B. P. S., Almeida, D. D., Marques, M. F. V., Henriques, C. A., Degradation of Polypropylene and Polyethylene Wastes Over HZSM-5 and USY Zeolites. *Catal. Lett.*, **149**, 798-812 (2019).
- Schirmer, J., Kim, J. S., Klemm, E., Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **60**, 205-217 (2001).
- Seifali Abbas-Abadi, M., Nekoomanesh Haghghi, M., The Consideration of Different Effective Zeolite Based Catalysts and Heating Rate on the Pyrolysis of Styrene Butadiene Rubber (SBR) in a Stirred Reactor. *Energy Fuels*, **31**, 12358-12363 (2017).
- Senneca, O., Chirone, R., Salatino, P., Oxidative pyrolysis of solid fuels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 959-970 (2004).
-

- Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., Garagorri, E., Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58-59**, 789-801 (2001).
- Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastics into fuels and chemicals. *ACS Catal.*, **2**, 1924-1941 (2012).
- Seville, J. P. K., Willett, C. D., Knight, P. C., Interparticle forces in fluidisation: A review. *Powder Technol.*, **113**, 261-268 (2000).
- Shabanian, J., Sauriol, P., Rakib, A., Chaouki, J., Application of temperature and pressure signals for early detection of defluidization conditions. *Procedia Eng.*, **102**, 1006-1015 (2015).
- Shabanian, J., Sauriol, P., Chaouki, J., A simple and robust approach for early detection of defluidization. *Chem. Eng. J.*, **313**, 144-156 (2017).
- Shah, J., Jan, M. R., Mabood, F., Jabeen, F., Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems. *Energy Convers. Manage.*, **51**, 2791-2801 (2010a).
- Shah, S. H., Khan, Z. M., Raja, I. A., Mahmood, Q., Bhatti, Z. A., Khan, J., Farooq, A., Rashid, N., Wu, D., Low temperature conversion of plastic waste into light hydrocarbons. *J. Hazard. Mater.*, **179**, 15-20 (2010b).
- Sharma, B. K., Moser, B. R., Vermillion, K. E., Doll, K. M., Rajagopalan, N., Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Process. Technol.*, **122**, 79-90 (2014).
- Shirvani, S., Ghashghaee, M., Combined effect of nanoporous diluent and steam on catalytic upgrading of fuel oil to olefins and fuels over USY catalyst. *Pet. Sci. Technol.*, **36**, 750-755 (2018).
- Siddique, R., Khatib, J., Kaur, I., Use of recycled plastic in concrete: A review. *Waste Manage.*, **28**, 1835-1852 (2008).
- Siegell, J. H., High-temperature de fluidization. *Powder Technol.*, **38**, 13-22 (1984).
- Simon, C. M., Kaminsky, W., Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 1-7 (1998).

-
- Solis, M., Silveira, S., Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. *Waste Manage.*, **105**, 128-138 (2020).
- Soni, V. K., Singh, G., Vijayan, B. K., Chopra, A., Kapur, G. S., Ramakumar, S. S. V., Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review. *Energy Fuels*, **35**, 12763-12808 (2021).
- Staggs, J. E. J., The heat of gasification of polymers. *Fire Saf. J.*, **39**, 711-720 (2004).
- Stelmachowski, M., Thermal conversion of waste polyolefins to the mixture of hydrocarbons in the reactor with molten metal bed. *Energy Convers. Manage.*, **51**, 2016-2024 (2010).
- Stelmachowski, M., Feedstock recycling of waste polymers by thermal cracking in molten metal: Thermodynamic analysis. *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, **16**, 211-218 (2014).
- Stoliarov, S. I., Walters, R. N., Determination of the heats of gasification of polymers using differential scanning calorimetry. *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 422-427 (2008).
- Swasdisevi, T., Tanthapanichakoon, W., Charinpanitkul, T., Kawaguchi, T., Tanaka, T., Tsuji, Y., Prediction of gas-particle dynamics and heat transfer in a two-dimensional spouted bed. *Adv. Powder Technol.*, **16**, 275-293 (2005).
- Tan, K. Q., Ahmad, M. A., Oh, W. D., Low, S. C., Valorization of hazardous plastic wastes into value-added resources by catalytic pyrolysis-gasification: A review of techno-economic analysis. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **182**, 113346 (2023).
- Tardos, G., Mazzone, D., Pfeffer, R., Destabilization of fluidized beds due to agglomeration part II: Experimental verification. *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 384-389 (1985).
- Tellabide, M., Estiati, I., Pablos, A., Altzibar, H., Aguado, R., Olazar, M., New operation regimes in fountain confined conical spouted beds. *Chem. Eng. Sci.*, **211**, 115255 (2020).
- Trane, R., Dahl, S., Skjoth-Rasmussen, M. S., Jensen, A. D., Catalytic steam reforming of bio-oil. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 6447-6472 (2012).
-

Trueba, D., Palos, R., Bilbao, J., Arandes, J. M., Gutiérrez, A., Product composition and coke deposition in the hydrocracking of polystyrene blended with vacuum gasoil. *Fuel Process. Technol.*, **224**, 107010 (2021).

Trueba, D., Zambrano, N., Hita, I., Palos, R., Azkoiti, J., Castaño, P., Gutiérrez, A., Hydrocracking mechanisms of oxygenated plastics and vacuum gasoil blends. *Fuel Process. Technol.*, **248**, 107822 (2023).

Tsuji, T., Hatayama, A., Gasification of waste plastics by steam reforming in a fluidized bed. *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, **11**, 144-147 (2009).

Uçar, S., Karagöz, S., Karayildirim, T., Yanik, J., Conversion of polymers to fuels in a refinery stream. *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 161-171 (2002).

Uemichi, Y., Nakamura, J., Itoh, T., Sugioka, M., Garforth, A. A., Dwyer, J., Conversion of polyethylene into gasoline-range fuels by two-stage catalytic degradation using silica-alumina and HZSM-5 zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 385-390 (1999).

Ueno, T., Nakashima, E., Takeda, K., Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1862-1869 (2010).

Undri, A., Rosi, L., Frediani, M., Frediani, P., Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel*, **116**, 662-671 (2014).

Vasile, C., Pakdel, H., Mihai, B., Onu, P., Darie, H., Ciocâlțeu, S., Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **57**, 287-303 (2001).

Vela, F. J., Palos, R., Bilbao, J., Arandes, J. M., Gutiérrez, A., Effect of co-feeding HDPE on the product distribution in the hydrocracking of VGO. *Catal. Today*, **353**, 197-203 (2020).

Vela, F. J., Palos, R., Rodríguez, S., Azkoiti, M. J., Bilbao, J., Gutiérrez, A., Study on the role of the reaction time in the upcycling of HDPE by co-hydrocracking it with VGO. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **170**, 105928 (2023).

Velez, D., Aspectos Básicos de la Tecnología de Pirólisis de Neumáticos en un Reactor Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2004).

Vogt, E. T. C., Weckhuysen, B. M., Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7342-7370 (2015).

Weber, S., Briens, C., Berruti, F., Chan, E., Gray, M., Agglomerate stability in fluidized beds of glass beads and silica sand. *Powder Technol.*, **165**, 115-127 (2006).

Westerhout, R. W. J., Waanders, J., Kuipers, J. A. M., Van Swaaij, W. P. M., Development of a continuous rotating cone reactor pilot plant for the pyrolysis of polyethylene and polypropylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2316-2322 (1998).

Williams, E. A., Williams, P. T., The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **70**, 9-20 (1997).

Williams, P. T., Williams, E. A., Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 107-126 (1999a).

Williams, P. T., Williams, E. A., Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. *Energy Fuels*, **13**, 188-196 (1999b).

Williams, P. T., Hydrogen and Carbon Nanotubes from Pyrolysis-Catalysis of Waste Plastics: A Review. *Waste Biomass Valorization*, **12**, 1-28 (2021).

Wong, S. L., Armenise, S., Nyakuma, B. B., Bogush, A., Towers, S., Lee, C. H., Wong, K. Y., Lee, T. H., Rebrov, E., Muñoz, M., Plastic pyrolysis over HZSM-5 zeolite and fluid catalytic cracking catalyst under ultra-fast heating. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **169**, 105793 (2023).

Wu, C., Williams, P. T., Pyrolysis-gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni-Mg-Al catalyst. *Fuel*, **89**, 3022-3032 (2010a).

Wu, C., Williams, P. T., A novel Ni-Mg-Al-CaO catalyst with the dual functions of catalysis and CO₂ sorption for H₂ production from the pyrolysis-gasification of polypropylene. *Fuel*, **89**, 1435-1441 (2010b).

Wu, C., Cheng, Y., Ding, Y., Jin, Y., CFD-DEM simulation of gas-solid reacting flows in fluid catalytic cracking (FCC) process. *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 542-549 (2010).

Wu, C., Nahil, M. A., Miskolczi, N., Huang, J., Williams, P. T., Production and application of carbon nanotubes, as a co-product of hydrogen from the pyrolysis-catalytic reforming of waste plastic. *Process Saf. Environ. Prot.*, **103**, 107-114 (2016).

Xiao, H., Harding, J., Lei, S., Chen, W., Xia, S., Cai, N., Chen, X., Hu, J., Chen, Y., Wang, X., Tu, X., Yang, H., Chen, H., Hydrogen and aromatics recovery through plasma-catalytic pyrolysis of waste polypropylene. *J. Clean. Prod.*, **350**, 131467 (2022).

Xie, W., Su, J., Zhang, X., Li, T., Wang, C., Yuan, X., Wang, K., Investigating kinetic behavior and reaction mechanism on autothermal pyrolysis of polyethylene plastic. *Energy*, **269**, 126817 (2023).

Xu, F., Wang, B., Yang, D., Hao, J., Qiao, Y., Tian, Y., Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. *Energy Convers. Manage.*, **171**, 1106-1115 (2018).

Xue, Y., Johnston, P., Bai, X., Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics. *Energy Convers. Manage.*, **142**, 441-451 (2017).

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 Fuels*, **29**, 2289-2298 (2015).

Yan, H. T., Le Van Mao, R., Mixed naphtha/methanol feed used in the thermal catalytic/steam cracking (TCSC) process for the production of propylene and ethylene. *Catal. Lett.*, **141**, 691-698 (2011).

Yang, R. X., Chuang, K. H., Wey, M. Y., Effects of Nickel Species on Ni/Al₂O₃ Catalysts in Carbon Nanotube and Hydrogen Production by Waste Plastic Gasification: Bench- and Pilot-Scale Tests. *Energy Fuels*, **29**, 8178-8187 (2015).

Yang, R. X., Chuang, K. H., Wey, M. Y., Carbon nanotube and hydrogen production from waste plastic gasification over Ni/Al-SBA-15 catalysts: Effect of aluminum content. *RSC Adv.*, **6**, 40731-40740 (2016).

Yang, R., Jan, K., Chen, C., Chen, W., Wu, K. C. W., Thermochemical Conversion of Plastic Waste into Fuels, Chemicals, and Value-Added Materials: A Critical Review and Outlooks. *ChemSusChem*, **15**, e202200171 (2022).

Yao, D., Wu, C., Yang, H., Zhang, Y., Nahil, M. A., Chen, Y., Williams, P. T., Chen, H., Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of waste plastics on Ni-Fe bimetallic catalyst. *Energy Convers. Manage.*, **148**, 692-700 (2017).

Yao, D., Yang, H., Chen, H., Williams, P. T., Investigation of nickel-impregnated zeolite catalysts for hydrogen/syngas production from the catalytic reforming of waste polyethylene. *Appl. Catal., B*, **227**, 477-487 (2018).

Yoshioka, T., Grause, G., Eger, C., Kaminsky, W., Okuwaki, A., Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant. *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 499-504 (2004).

Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., Yao, H., Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Manage.*, **48**, 300-314 (2016).

Zaccariello, L., Battaglia, D., Mastellone, L. M., Gasification of Recycled Plastic Waste in a Fluidized Bed Reactor: Effect of Operating Conditions. *Chem. Eng. Trans.*, **101**, 253-258 (2023).

Zhang, H., Nie, J., Xiao, R., Jin, B., Dong, C., Xiao, G., Catalytic co-pyrolysis of biomass and different plastics (polyethylene, polypropylene, and polystyrene) to improve hydrocarbon yield in a fluidized-bed reactor. *Energy Fuels*, **28**, 1940-1947 (2014).

Zhang, M., Fujimori, T., Shiota, K., Li, X., Takaoka, M., Formation pathways of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from burning simulated PVC-coated cable wires. *Chemosphere*, **264**, 128542 (2021).

Zhang, X., Lei, H., Yadavalli, G., Zhu, L., Wei, Y., Liu, Y., Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5. *Fuel*, **144**, 33-42 (2015).

Zhang, X., Lei, H., Zhu, L., Qian, M., Yadavalli, G., Wu, J., Chen, S., From plastics to jet fuel range alkanes via combined catalytic conversions. *Fuel*, **188**, 28-38 (2017).

Zhang, Y., Ji, G., Chen, C., Wang, Y., Wang, W., Li, A., Liquid oils produced from pyrolysis of plastic wastes with heat carrier in rotary kiln. *Fuel Process. Technol.*, **206**, 106455 (2020a).

Zhang, Y., Ji, G., Ma, D., Chen, C., Wang, Y., Wang, W., Li, A., Exergy and energy analysis of pyrolysis of plastic wastes in rotary kiln with heat carrier. *Process Saf. Environ. Prot.*, **142**, 203-211 (2020b).

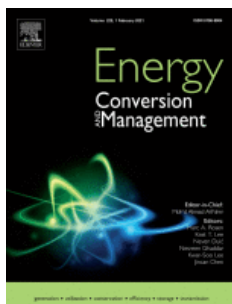
Zhou, N., Dai, L., Lyu, Y., Li, H., Deng, W., Guo, F., Chen, P., Lei, H., Ruan, R., Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production. *Chem. Eng. J.*, **418**, 129412 (2021).

Zhou, Q., Zheng, L., Wang, Y. Z., Zhao, G. M., Wang, B., Catalytic degradation of low-density polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites. *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 493-497 (2004).

11

DISSEMINATION OF RESULTS

11.1. PUBLICATIONS DERIVED FROM THE THESIS

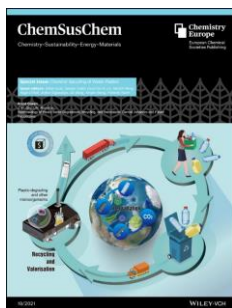


Orozco, S., Alvarez, J., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M.

Pyrolysis of plastic wastes in a fountain confined conical spouted bed reactor: Determination of stable operating conditions

Energy Convers. Manage., **229**, 113768 (2021)

Impact factor (2021): 11.533

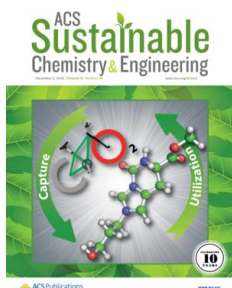


Orozco, S., Artetxe, M., Lopez, G., Suarez, M., Bilbao, J., Olazar, M.

Conversion of HDPE into value products by fast pyrolysis using FCC spent catalysts in a fountain confined conical spouted bed reactor

ChemSusChem, **14**, 4291-4300 (2021)

Impact factor (2021): 9.140



Orozco, S., Lopez, G., Suarez, M. A., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M.

Oxidative fast pyrolysis of high-density polyethylene on a spent fluid catalytic cracking catalyst in a fountain confined conical spouted bed reactor

ACS Sustainable Chem. Eng., **10**, 15791-15801 (2022)

Impact factor (2022): 8.4



Orozco, S., Santamaria, L., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M., Lopez, G.

Influence of oxidative conditions on the deactivation of an equilibrium FCC catalyst in the fast pyrolysis of HDPE in a conical spouted bed reactor

Chem. Eng. J., **472**, 144947 (2023)

Impact factor (2022): 15.1

11.2. OTHER PUBLICATIONS



Cortazar, M., Gao, N., Quan, C., Suarez, M. A., Lopez, G., Orozco, S., Santamaria, L., Amutio, M., Olazar, M.

Analysis of hydrogen production potential from waste plastics by pyrolysis and in line oxidative steam reforming

Fuel Process. Technol., **225**, 107044 (2022)

Impact factor (2022): 7.5

