



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



ZTF-FCT  
Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

---

# TRABAJO FIN DE GRADO

## INGENIERÍA QUÍMICA

OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD Y  
LOCALIZACIÓN DE Pt EN  
CATALIZADORES Pt/HBETA PARA  
HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO

---

**Alumno** *Villanueva Martín, Aitor*

**Fecha** *Junio 2014*

**Directora**

*Dra. M<sup>a</sup> Pilar González Marcos*

**Curso Académico**

*2013/14*

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>6</b>
<b>3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>7</b>
<b>3.1. Preparación de catalizadores</b> .....	<b>7</b>
<b>3.2. Activación del catalizador</b> .....	<b>8</b>
<b>3.3. Caracterización de catalizadores</b> .....	<b>8</b>
<b>3.4. Actividad catalítica</b> .....	<b>11</b>
<b>3.5. Tratamiento de datos cinéticos</b> .....	<b>13</b>
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>15</b>
<b>4.1. Caracterización de catalizadores</b> .....	<b>15</b>
<b>4.2. Hidrocraqueo catalítico de PS</b> .....	<b>22</b>
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>33</b>
<b>6. NOMENCLATURA</b> .....	<b>34</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>37</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

El espectacular aumento en el consumo de los plásticos en la sociedad moderna, que se estima en un 4% anual, se ha producido en paralelo con el desarrollo tecnológico de estos materiales, cuyo uso se ha extendido, además de en el campo ya convencional de los envases, en la fabricación de componentes en las industrias de automoción, vivienda y todo tipo de bienes de consumo.

Los plásticos son uno de los materiales líderes en cuanto a recursos, ya que permiten ahorrar más de los que se consumen, por lo que sustituir los plásticos con materiales alternativos supondría aumentar el consumo de energía en un 46%, que se traduce en un aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub>, y generaría 100 millones de toneladas más de residuos al año en toda la UE. El éxito de estos materiales es innegable y se espera que continúe, ya que sus propiedades únicas se prestan a aplicaciones cada vez más innovadoras (APME, 2013).

Actualmente, la vida no se podría concebir sin el uso de plásticos. El consumo de éstos determina el grado de desarrollo de un país. Según la APME (2013), durante el año 2011 se consumieron en el mundo 280 millones de toneladas de plásticos, de los cuales Europa representa el 21%, siendo Alemania el país con más demanda. Con el paso del tiempo y el desarrollo de los países emergentes, este dato ha ido aumentando desde las 99 millones de toneladas que se producían en el año 1989 hasta la actualidad.

Respecto a este consumo masivo de plásticos, son seis las familias que suponen prácticamente el 80% de la demanda: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), politereftalato de etileno (PET) y poliuretano (PUR). Con respecto a la aplicación de estos plásticos, el sector del empaquetamiento sigue siendo el que más demanda, con un 39% de la totalidad.

Durante el año 2011, de las 58 millones de toneladas de plásticos generadas, se sabe que se generaron 25,1 millones de toneladas de residuos. Esto supone un aumento superior al de la demanda con respecto a 2010 (2,4% frente al aumento de la demanda de plásticos del 1,1%). De los residuos generados, únicamente se recuperaron 14,9 millones de toneladas (APME 2012).

Por otro lado, la cantidad de plásticos recogidos para ser reciclados se incrementó en un 5,7% en el 2011 frente al año anterior, gracias un mayor compromiso por parte de los ciudadanos. En total, el reciclaje y la recuperación energética de residuos plásticos post-consumo aumentó un 4,8%.

Según la legislación de la Unión Europea, existe una estrategia de prioridades dentro de la gestión de los materiales plásticos. En primer lugar se sitúa la minimización de su producción, seguida del reúso, el reciclado, la valorización energética de los residuos y, por último, la deposición final en vertederos (European Commission, 2010 ).

Los plásticos, por su composición y su origen derivado del petróleo, y por tanto de una materia prima agotable, son un residuo de alto valor, relativamente fácil de recuperar y abundante. Sin embargo, el porcentaje de recuperación en diferentes sectores industriales es muy bajo, debido a que, por su baja densidad, los costes del transporte son muy elevados.

El objetivo más importante es evitar que los residuos plásticos acaben en vertederos. El problema no es sólo el poco espacio disponible en vertederos, sino la baja biodegradabilidad

de los plásticos, que hace que sean muy persistentes en el tiempo. La incineración tampoco resulta una solución adecuada, ya que supone una elevada generación de contaminantes gaseosos durante la combustión y, por otro lado, el reciclado mecánico tiene limitaciones en el tratamiento de mezclas de plásticos (Karagöz y cols., 2003; Nnamso y cols., 2005).

Debido a estas razones, la valorización química de residuos, cuyo objetivo es degradar los residuos plásticos para obtener productos químicos o combustibles, es el método que mayores perspectivas de desarrollo tiene, a pesar de que en la actualidad no está aplicado a escala industrial, debido al alto coste que conlleva. A pesar del alto coste, la valorización consigue reducir el contenido de residuo en un alto porcentaje, y permite la recuperación de energía. (Ding y cols., 1997; Kim y cols., 2002; Nnamso y cols., 2005; Siddiqui y Redhwi, 2009).

El proceso empleado principalmente en la degradación de plásticos es la pirólisis y, dentro de él, existen diferentes subprocesos. Específicamente, en los procesos pirolíticos de degradación térmica de PS, los productos obtenidos son hidrocarburos aromáticos, destacando entre ellos el monómero estireno, con un porcentaje en peso alrededor del 70% (Spivey, 1999).

La pirólisis consiste en la descomposición química de los materiales plásticos por degradación térmica en ausencia de oxígeno, donde todos los residuos plásticos que llegan a la planta de reciclaje se mezclan sin importar, en principio, el tipo de polímero, dado que el proceso es el mismo para todos, y se introducen para su tratamiento en un reactor. En el reactor, dicha mezcla de plásticos se somete a elevadas temperaturas, y los gases pirolíticos se condensan en forma líquida, se filtran y se limpian de contaminantes, incluidas tintas y ácidos.

La pirólisis se puede llevar a cabo también en presencia de catalizador. El catalizador reduce los costes del proceso y aumenta la conversión de los residuos plásticos, disminuyendo la temperatura de reacción y aumentando la selectividad hacia productos más deseados. De esta manera, la rotura de las cadenas del polímero comienza a temperaturas menores que en la descomposición térmica, se necesita una menor energía de activación y se obtienen unos productos de mayor calidad (Aguado y cols., 2004). Sin embargo, la alta producción de compuestos aromáticos en los procesos pirolíticos restringe el uso del producto como combustible y obliga a un tratamiento de hidrogenación posterior para obtener productos con un mayor valor añadido (Arandes y cols., 2003).

A pesar del amplio número de estudios de reciclado catalítico de plásticos mediante procesos pirolíticos, la degradación térmica y catalítica de polímeros en disolución no se ha estudiado al detalle (Chattopadhyay y Madras, 2002).

Comparando los procesos expuestos anteriormente, se sabe que permiten recuperar del poliestireno altos contenidos del monómero. La mayoría de los compuestos obtenidos en los aceites de pirólisis de plásticos son de carácter aromático. Es por ello que, para su uso como combustible, requieren de un tratamiento con hidrógeno. Dicho proceso se conoce como hidrocrqueo, que está prácticamente inexplorado para residuos plásticos, pero sugiere grandes perspectivas de futuro (Garforth y cols., 2004; Mosio-Mosiewski y cols., 2007; Uçar y cols., 2002).

El hidrocrqueo aúna pirólisis e hidrotratamiento, y tiene las ventajas del craqueo catalítico y de los tratamientos de hidrogenación (Martínez y Corma, 2011), ya que craquea catalíticamente los hidrocarburos pesados en hidrocarburos más ligeros e hidrogena los hidrocarburos. La ventaja de este proceso se encuentra en que se lleva a cabo en una única etapa frente a la combinación pirólisis-hidrotratamiento. Otra ventaja es que mediante el

hidrocraqueo se eliminan heteroátomos que pueden estar contenidos en los residuos plásticos (Huang y cols., 2006).

El poliestireno es un homopolímero termoplástico constituido por la unión repetitiva de moléculas de estireno. Se trata de cadenas muy largas, cuyo peso molecular suele variar entre 100000 y 400000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Para valorizar los residuos plásticos mediante hidrocraqueo, se emplean catalizadores bifuncionales. Un catalizador bifuncional se define como un catalizador que contiene dos tipos de centros activos o catalíticos: metálicos y ácidos, donde se llevan a cabo las diferentes etapas de reacción. Los centros activos ácidos son los encargados del craqueo catalítico, mientras que los centros activos metálicos son los encargados de las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación (Henry y cols., 2014).

Los soportes catalíticos empleados para la valorización de los residuos plásticos pueden ser: zeolitas sintéticas, zeolitas naturales, aluminosilicatos, sílice-alúminas. Estos soportes sólidos favorecen las reacciones de craqueo, debido a su fuerte acidez. Además, el acceso de las moléculas a los centros activos del catalizador, así como el desarrollo de los productos finales en el interior de los poros, está limitado por su tamaño.

La preferencia por las zeolitas en este tipo de procesos se debe a su gran acidez y el efecto estérico que presentan, factores que controlan la calidad de los productos aportando selectividad en la forma y el tamaño (Pinto y cols., 1999). En la actualidad, la relación entre la calidad y la fuerza en los centros ácidos del catalizador y la composición de los productos obtenidos constituye un tema de investigación que está recibiendo mucha atención dentro de la investigación científica. En cuanto a su estructura, en las zeolitas existe el término de selectividad de forma, es decir, la distribución de productos de una determinada reacción catalizada por zeolitas viene determinada por su tamaño de poro (Chatterjee, 2010).

Los sistemas de canales presentes en las zeolitas se clasifican según su orientación espacial en unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales. Los canales se encuentran limitados por ventanas de 8, 10 o un máximo de 12 átomos de oxígeno, lo que en definitiva determina el tamaño de los poros del material. La presencia de aluminio en el interior de la estructura de la zeolita le confiere una carga neta negativa por cada átomo de aluminio incorporado, siendo la relación Si/Al de gran importancia, ya que al disminuir la relación aumenta la acidez, al aumentar el número de centros ácidos presentes (Berenguer, 2008).

Los soportes disponen de dos tipos de centros ácidos: el centro ácido de tipo Brønsted, que es capaz de transferir un protón de la molécula adsorbida, y el de tipo Lewis, en el que se comparte un par de electrones procedente de la molécula básica adsorbida (Corma, 2003).

La localización de los centros ácidos en la estructura zeolítica sigue siendo un tema controvertido. Generalmente, se acepta que parte de los centros ácidos Brønsted están situados en la boca del poro de las zeolitas y que son éstos los responsables de su comportamiento no selectivo. Las reacciones en los centros ácidos situados en dicha zona son más frecuentes que las reacciones producidas en el interior de los poros, que se ven dificultadas por la difusión de los reactivos o los productos en su interior. La localización de los centros Brønsted influye de forma determinante en la actividad y en la selectividad de las zeolitas.

Por lo tanto, la influencia de los centros ácidos situados en la región externa de la boca de los poros de las zeolitas no puede ignorarse, ya que es fundamental para las reacciones con polímeros de cadenas de gran longitud, en el que el polímero no llega a penetrar en el interior del poro del catalizador (Zheng, 2002). Éste es el caso del poliestireno. Por ello, interesa que los centros activos ácidos se sitúen en la parte externa del catalizador.

Entre estos materiales zeolíticos, se encuentra la zeolita Beta, que es un material rico en silicio, con una relación Si/Al superior a 10, con un tamaño de poro grande, sintetizada por primera vez por Wadlinger y cols., en 1967. La estructura de la zeolita Beta fue descrita por primera vez por Treacy y cols. (1988) como un híbrido entre dos estructuras distintas pero similares, que presentan simetría tetragonal y monoclinica. Ambos sistemas están constituidos por anillos de 12 átomos de oxígeno, que dan lugar a canales tridimensionales interconectados, lo que supone una zeolita mesoporosa. En aplicaciones en las que las moléculas de reactivo tienen un gran tamaño esta estructura es interesante, ya que presenta una proporción de superficie externa relativamente elevada.

La cantidad y disposición del metal en el soporte catalítico, es de vital importancia para favorecer la reacción de hidrocraqueo de PS. Como ya se ha comentado, la fase metálica es la encargada de las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, y es fundamental que sea accesible a los reactivos. Las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación se llevan a cabo por medio de un mecanismo de adsorción de la molécula en los centros metálicos. Los metales más usados para este tipo de reacciones son los metales nobles, como pueden ser el platino y el paladio (Iñarra, 2006).

Existen numerosos procedimientos de incorporación de la fase metálica sobre la superficie del soporte catalítico, que permiten diferentes interacciones metal-soporte y distintas distribuciones metálicas. Aunque lo más habitual es buscar distribuciones uniformes del metal en el catalizador y maximizar la dispersión metálica, en ocasiones pueden interesar distribuciones diferentes. Este es el caso de las reacciones en que intervienen moléculas de gran tamaño, como el poliestireno, que tienen dificultades para penetrar en el interior de los poros del catalizador. En estas situaciones pueden ser interesantes las distribuciones de tipo “egg-shell”, en la que el objetivo es colocar el metal mayoritariamente en la parte externa del catalizador. En la Figura 1 se muestran, esquemáticamente, los dos tipos de distribuciones comentadas (Lekhal y cols., 2004).

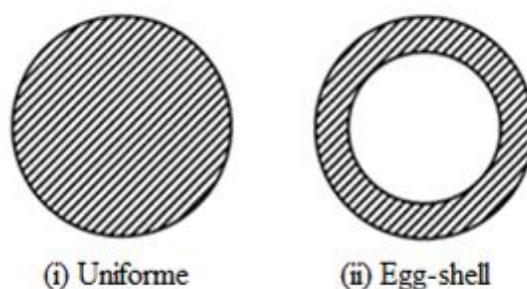


Figura 1: Distribuciones más habituales del metal en un catalizador.

Dos de los métodos más habituales de incorporación del metal en la superficie del soporte, cuando se quieren obtener contenidos bajos de metal, son el intercambio iónico y la

impregnación. Estos métodos, además, permiten obtener catalizadores con diferente interacción metal-soporte y distribución del metal.

La técnica de intercambio iónico consiste en colocar el soporte en contacto con una disolución del precursor metálico, manteniéndose el sistema en agitación por un tiempo determinado. Se requiere de un cuidadoso control del pH, para prevenir que la sal metálica pueda hidrolizarse. De esta forma, se evita un colapso subsiguiente de la estructura zeolítica.

El intercambio iónico, que resulta del reemplazo de los cationes de compensación que se encuentran distribuidos en la estructura cristalina, produce una mejor dispersión del metal que el método de impregnación y una mayor fuerza de enlace, ya que mediante la impregnación la sal metálica es simplemente depositada, mientras que en este caso se realiza el intercambio de los cationes (Dos Santos y cols., 2012).

El método de impregnación se basa en colocar el soporte en contacto con una disolución acuosa de concentración determinada del precursor metálico, que luego se evapora, dejando así el precursor metálico depositado sobre la superficie del soporte.

Mediante el método de impregnación la fuerza de enlace es menor, ya que únicamente se deposita la sal de platino. Este método resulta efectivo para preparar catalizadores con distribución no-uniforme de la fase activa, incluida la distribución de tipo “egg-shell”. Para ello, el secado supone un factor importante. Un secado rápido, es decir, a una temperatura elevada, favorece en general la formación de esta distribución.

Generalmente, la distribución del metal sobre el soporte no es uniforme, y es muy común que exista una alta concentración de especies metálicas en su superficie externa. Este efecto modifica la dispersión (Liu y cols., 2008).

## 2. OBJETIVO

El objetivo general de este trabajo es avanzar en la optimización de catalizadores de platino para el hidrocrackeo de poliestireno en fase líquida en una sola etapa, hacia la obtención de combustibles líquidos, dentro de las diferentes alternativas para la valorización de residuos plásticos. Mediante este proceso, se pretende minimizar la cantidad de residuos plásticos que se destinan a vertedero, en el marco de la Directiva 2008/98/CE, como solución efectiva y eco-eficiente a su inevitable generación.

En estudios previos, se ha determinado que catalizadores de platino soportados sobre zeolita HBeta resultaban adecuados para esta aplicación. Por otro lado, un profundo estudio de las distintas etapas de transferencia de materia, combinando resultados experimentales con correlaciones empíricas, ha permitido definir condiciones experimentales en las que se puede trabajar en régimen cinético, lo que resulta fundamental para trabajar en el diseño de catalizadores. Partiendo de estos resultados, los objetivos específicos del trabajo se han enfocado en:

- Minimizar la cantidad de platino a emplear en un catalizador de Pt/HBeta para esta aplicación, teniendo en cuenta que se trata de un metal noble y que, por lo tanto, encarece el precio de los catalizadores de forma muy importante. Se trata, en este caso, de mantener adecuados niveles de actividad y, sobre todo, selectividad hacia los productos deseados. La selectividad, desde el punto de vista del platino, se relaciona principalmente, para el caso del poliestireno, con la presencia de productos de hidrogenación del monómero.
- Optimizar el método de incorporación del platino al catalizador. El planteamiento, en este caso, es que, dado el elevado tamaño de las moléculas de polímero, la reacción de hidrocrackeo tendrá lugar, casi exclusivamente, sobre la superficie externa del catalizador, y la hidrogenación del monómero puede alcanzar una capa algo más profunda. En cualquier caso, parece evidente que el platino depositado en las capas más profundas del catalizador permanecerá desaprovechado, y sería interesante obtener una distribución de tipo “egg-shell”.

### 3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se explican y detallan los materiales empleados para llevar a cabo el trabajo, los distintos métodos empleados para su desarrollo, así como los equipos empleados para llevar a cabo el proceso.

#### 3.1. Preparación de catalizadores

Se han preparado siete catalizadores diferentes para llevar a cabo el estudio, todos ellos de platino soportados sobre zeolita tipo HBeta, suministrada por Zeolyst International, calcinada a 823 K. Se han preparado dos series de catalizadores. La primera serie, enfocada al estudio del efecto del contenido de platino en el comportamiento del catalizador, se ha preparado mediante intercambio iónico, con los siguientes contenidos nominales de platino, expresados en porcentaje en masa: 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,7% y 1,0%.

La segunda serie, enfocada al estudio del efecto del método de preparación en el comportamiento del catalizador, se ha preparado mediante impregnación a humedad incipiente a contenidos nominales de platino, expresados en porcentaje en masa, de 0,3% y 0,5%. En esta serie se buscaba, además, modificar la distribución de platino en el catalizador, con el fin de favorecer una distribución de tipo “egg-shell”.

- *Método de intercambio iónico*

Para llevar a cabo el intercambio iónico, el soporte de zeolita HBeta (5 g), en polvo, se introdujo en un matraz, preparando una suspensión con agua ultra pura MilliQ y se aumentó la temperatura hasta 353 K. Como fuente de platino se empleó  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ , nitrato de tetraaminplatino(II) (Alfa Aesar), para evitar la presencia de iones cloruro.

Dado que el punto isoeléctrico de la zeolita es ácido, se ha trabajado con una sal en la que el platino se encuentre formando parte del catión ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ), y se ha fijado un pH de 7 en la disolución durante el proceso de intercambio, empleando nitrato de amonio si era necesario acidificar el pH, y amoníaco si era necesario llevar el pH a valores más básicos.

Se añadió a la suspensión la cantidad estequiométrica de sal de platino calculada para alcanzar el contenido nominal de platino deseado en cada caso, y se mantuvo el contacto, en agitación continua, durante 24 h. Posteriormente, el sólido se filtró, y se lavó con agua desmineralizada MilliQ para eliminar los nitratos y los restos del precursor. Una vez realizado esto, el precursor catalítico obtenido se secó a 383 K durante 12 h en estufa antes de proceder a su activación. Los catalizadores preparados por este método se nombran como X% Pt/HBeta, donde X representa el contenido de platino nominal.

- *Método de impregnación a humedad incipiente*

Para preparar los catalizadores por el método de impregnación, se utilizaron 5 gramos de soporte HBeta. El soporte en polvo se empastilló, molió y tamizó hasta obtener un tamaño de partícula en el intervalo de 160-300  $\mu\text{m}$ . Como fuente de platino, se empleó la misma sal que en el método de intercambio iónico, que también evita la presencia de cloruro en el catalizador. Se disolvió la sal de platino en un volumen de agua determinado por el volumen de poros de la zeolita HBeta, siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado por De Graaf y cols. (2001), y se puso en contacto a temperatura ambiente en un rotavapor, a vacío.

La mezcla se homogeneizó bien y se mantuvo durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación, se realizó un secado rápido en rotavapor, introduciendo el matraz a vacío en un baño de agua a 373 K, con el fin de favorecer que el platino se situase en la zona externa del catalizador, en una estructura de tipo “egg-shell”. Finalmente, el precursor catalítico se mantuvo en una estufa durante 12 h a 383 K. Los catalizadores obtenidos por este método se nombran de forma semejante a los preparados por intercambio iónico, pero añadiendo una R al final, referida al secado rápido.

### 3.2. Activación del catalizador

Una vez introducido el metal mediante cualquiera de los métodos anteriores, el precursor se introduce en una mufla. Allí, tras mantenerlo 1 h a 333 K, se programa la temperatura hasta 623 K a  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , donde se mantiene durante 3 h, para llevar a cabo la etapa de calcinación en atmósfera oxidante. La calcinación tiene como propósito la descomposición del precursor metálico con la formación de un óxido y la remoción de productos gaseosos y los cationes o aniones que hayan podido ser introducidos previamente.

Por último, para finalizar la activación del catalizador se lleva a cabo la reducción, donde el óxido metálico, o el precursor, es reducido mediante un flujo de hidrógeno. Variables tales como velocidad de calentamiento, temperatura final, tiempo de reducción, concentración y flujo de hidrógeno tienen que ser cuidadosamente escogidas. Se empleó un reactor tubular, con una rampa de calentamiento de  $1 \text{ K}\cdot\text{min}$  hasta una temperatura de 723 K, y se mantuvo dicha temperatura durante 3 h. Se utilizó un flujo de  $160 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de 5%  $\text{H}_2$  en argón, para que la reducción sea lenta y prevenir la sinterización del platino.

### 3.3. Caracterización de catalizadores

Se llevaron a cabo distintas técnicas de caracterización de los catalizadores, con el fin de conocer cómo se ven afectadas las propiedades de cada catalizador por el método de preparación y poder así evaluar cómo afectan sus propiedades a su comportamiento catalítico.

Se han determinado, concretamente, en este trabajo: la morfología de la zeolita, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM); las propiedades texturales, mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K; las propiedades ácidas, mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- $\text{NH}_3$ ) y espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de piridina o 2,6-di-*terc*-butilpiridina (DTBPy) adsorbida; el contenido metálico mediante (XRF) y la dispersión metálica mediante quimisorción de hidrógeno a 298 K y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

- *Microscopía electrónica de barrido*

La técnica SEM permite apreciar la superficie externa del catalizador de forma directa, y la forma, tamaño y agrupamiento de las partículas de que está formado. Se ha empleado para ello un microscopio Schottky (JEOL JSM-7000 F) con una resolución correspondiente a 20 kV.

- *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno*

Se realizan con el objetivo de determinar la superficie específica, el tamaño de poros y su distribución, y el volumen de poros de los catalizadores. Se lleva a cabo a baja temperatura porque interesa estudiar la fisisorción (donde la especie adsorbida conserva su naturaleza

química), a temperatura constante (la temperatura de ebullición normal del nitrógeno líquido), y con nitrógeno (interacciona débilmente con todos los sólidos y cubre todo el rango de porosidad).

La isoterma determina la cantidad de nitrógeno adsorbido a una temperatura dada (77 K) para distintas presiones relativas de gas respecto a su presión de vapor. Se mide la rama de adsorción y la de desorción, que proporcionan información complementaria. Se ha empleado un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Antes de la medida, las muestras se desgasifican a vacío a 523 K, para eliminar humedad e impurezas volátiles adsorbidas en su superficie.

La superficie específica se determina a partir de los datos de la rama de adsorción, aplicando el método BET a los valores comprendidos entre presiones relativas de 0,05 y 0,25, que permiten estimar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa de moléculas de gas sobre la superficie de la muestra.

La superficie microporosa se ha determinado empleando el método t-plot en la rama de adsorción, con la ecuación de espesor de Harkins y Jura, en el intervalo de espesor comprendido entre 0,35 y 0,5 nm. La superficie externa se calcula por diferencia entre la superficie BET y la microporosa.

El volumen de poros se calcula a la presión relativa más cercana a la unidad en la rama de desorción, transformando el volumen de nitrógeno gas adsorbido en volumen de líquido. El volumen de microporo se calcula mediante el método t-plot.

La distribución de mesoporos se ha calculado aplicando el método de de Barret-Joyner-Halenda (BJH) a los datos de la isoterma de desorción, aplicando la ecuación de Halsey con la corrección de Haas. La distribución de microporos se ha estimado con el método de Horvath-Kawazoe, aplicando la geometría de poros original, para presiones relativas de la rama de adsorción menores que 0,015.

- *Desorción de amoníaco a temperatura programada*

Se utiliza para medir la acidez y la distribución de fuerza ácida de sólidos. El fundamento de esta técnica consiste en tratar el catalizador con amoníaco, que se adsorbe en los centros ácidos superficiales y, a continuación, se somete al material a un programa de calefacción controlada. La desorción de amoníaco que se produce al calentar la muestra tiene lugar a mayor temperatura cuanto más fuerte es el centro ácido sobre el que se haya absorbido. La selección de amoníaco como adsorbato se debe a su carácter básico, que permite su adsorción en prácticamente todos los centros ácidos, aun siendo débiles, y a su reducido tamaño, que le permite alcanzar los centros del interior de los poros de la zeolita.

Los ensayos de TPD-NH<sub>3</sub> se realizaron en un equipo Micromeritics Autochem II, equipado con detector de conductividad térmica (TCD). Antes del proceso, la muestra se reduce en flujo del 5% de H<sub>2</sub>/Ar en rampa de calentamiento de 10 K·min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 723 K, donde se mantiene 1 h. Después, se cambia el flujo a He, se mantiene una hora adicional a esta temperatura, y a continuación se enfría a 373 K. A esta temperatura, se introducen pulsos de 0,25 cm<sup>3</sup> de amoníaco, hasta saturar la muestra. Finalmente, en flujo de He, se programa una rampa de calentamiento de 10 K·min<sup>-1</sup> desde 373 hasta 823 K, y se determina el amoníaco desorbido en función de la temperatura, lo que constituye el TPD propiamente dicho.

Mediante calibración del TCD se cuantifica el amoníaco desorbido por gramo de catalizador, que constituye la acidez total; la acidez fuerte, que se asigna al intervalo de temperatura de 693-823 K; la acidez media, entre 553-693 K; y la acidez débil, en el intervalo de 423-553 K.

- *Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier*

La técnica FTIR puede emplearse para el análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de los centros ácidos de un sólido, así como de su naturaleza, empleando un adsorbato. La piridina se usa ampliamente como adsorbato, dado que sus moléculas son poco voluminosas, con diámetro cinético de alrededor de 0,6 nm. La FTIR de piridina adsorbida de materiales zeolíticos permite distinguir los centros ácidos de tipo Brønsted (hidroxilos ácidos) y los centros de tipo Lewis (relacionados con el contenido de aluminio en el sólido), por las bandas altamente definidas que se pueden observar (Emeis, 1993).

Los ensayos se han llevado a cabo con un equipo DRIFTS Nicolet Protegé 560. Los centros Brønsted y Lewis se diferenciaron por la forma de absorción, de manera que cada uno tiene su ancho de banda característico: los centros de tipo Lewis se asocian al intervalo 1445-1450  $\text{cm}^{-1}$ , y los centros de tipo Brønsted al intervalo 1540-1545  $\text{cm}^{-1}$ . Se ha cuantificado la piridina adsorbida en ambos tipos de centros, aplicando las correlaciones que se muestran a continuación (Emeis, 1993):

$$C_{PyB} = \frac{1,88 \times IA_B \times R^2}{W} \quad (1)$$

$$C_{PyL} = \frac{1,42 \times IA_L \times R^2}{W} \quad (2)$$

donde  $C_{PyB}$  y  $C_{PyL}$  representan los moles de piridina adsorbidos en centros Brønsted y Lewis, respectivamente, por gramo de sólido,  $IA_B$  e  $IA_L$  las intensidades del haz asociadas a los centros Brønsted y Lewis, respectivamente,  $R$  el radio de la pastilla introducida en el equipo, y  $W$  el peso de la pastilla.

Adicionalmente, se han llevado a cabo ensayos de FTIR con un adsorbato alternativo: 2,6-di-*tert*-butilpiridina. Este adsorbato es mucho más voluminoso que la piridina, por lo que tiene restringido su acceso a poros de pequeño tamaño. En zeolitas, se considera que no puede penetrar en cavidades de menos de 12 miembros, y se puede emplear en zeolitas para estimar la acidez asociada con la superficie externa de los cristales o accesible, mediante las siguientes ecuaciones (Corma y cols., 1998):

$$S_{DTBP_y}(\text{teórica}) = \frac{A \times S_{Py}(\text{zeolita}) \times S_{DTBP_y}(\text{Beta})}{A \times S_{Py}(\text{Beta})} \quad (3)$$

$$S_{AcDTBP_y} = \frac{S_{DTBP_y}(\text{zeolita})}{S_{DTBP_y}(\text{teórica})} \quad (4)$$

donde  $A$  representa el coeficiente integrado de extinción molar corregido por el tamaño de partícula (Emeis, 1993). La banda asociada, en este caso, a la DTBP<sub>y</sub> adsorbida es la correspondiente a 3370  $\text{cm}^{-1}$ .

- *Microscopía electrónica de transmisión*

Con el objetivo de determinar la distribución de platino sobre el soporte catalítico se empleó TEM. Se trata de una técnica con una resolución hasta la escala subnanométrica, donde una fina muestra es bombardeada por un haz de electrones con suficiente energía como para ser transmitida a la muestra. Permite observar directamente las partículas sobre la superficie del soporte, es muy reproducible y de fácil manejo, por lo que es una técnica muy empleada en la actualidad.

Para las medidas TEM se ha empleado un microscopio Philips CM200 equipado con un cañón de LaB<sub>6</sub>, como fuente de electrones, de 200 kV, y las imágenes se obtuvieron con una cámara CCD de alta resolución. Las imágenes permiten determinar la distribución de tamaños de cristal de platino, su forma, orientación y tamaño medio.

- *Quimisorción de hidrógeno*

Para determinar la dispersión de platino, o relación entre el número de átomos de platino superficiales ( $N_s$ ) y totales ( $N_{tot}$ ) en el catalizador, se ha empleado quimisorción de hidrógeno a 298 K. En este proceso, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta. En la adsorción química se produce una reacción química, que es la que da como resultado la unión entre el adsorbato y el adsorbente, y que en el caso del hidrógeno sobre platino implica la disociación de la molécula de hidrógeno, de modo que cada átomo de hidrógeno adsorbido se asocia a un átomo de platino superficial.

La quimisorción de H<sub>2</sub> se ha llevado a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2020, a 298 K. Previamente, la muestra se desgasificó durante 16 h a una temperatura de 573 K y después se redujo mediante un flujo de H<sub>2</sub> a 723 K durante 4 h. Por último, se retiró el hidrógeno mediante un sistema de vacío durante 2 h y a la misma temperatura.

- *Fluorescencia de rayos X*

Para determinar la cantidad de platino se utilizó la fluorescencia de rayos X (XRF) mediante un método semicuantitativo. El análisis químico se ha realizado en atmósfera de vacío, empleando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF), de la marca PANalytical, modelo AXIOS, dotado con un tubo de Rh, y tres detectores (flujo gaseoso, centelleo y sellado de Xe).

### 3.4. Actividad catalítica

Las reacciones de hidrocraqueo de poliestireno se llevaron a cabo empleando PS virgen, suministrado por Sigma-Aldrich, con un peso molecular promedio ( $M_w$ ) de 192000 g·mol<sup>-1</sup>. El sistema de reacción consiste en un reactor autoclave de acero inoxidable 316 con una capacidad de 300 mL (Figura 2). El reactor dispone de un sistema de agitación, controladores de temperatura, presión y flujo, para las entradas y las salidas, y un condensador.

El disolvente empleado en las reacciones es una mezcla, comercializada por la marca Sigma-Aldrich, de *cis-/trans*-decahidronaftaleno (decalina), cuyas propiedades se muestran en la Tabla 1. Este compuesto se eligió por su capacidad de disolver el PS y su alta temperatura crítica, que ayuda a mantener así el proceso en fase líquida en las condiciones de reacción.

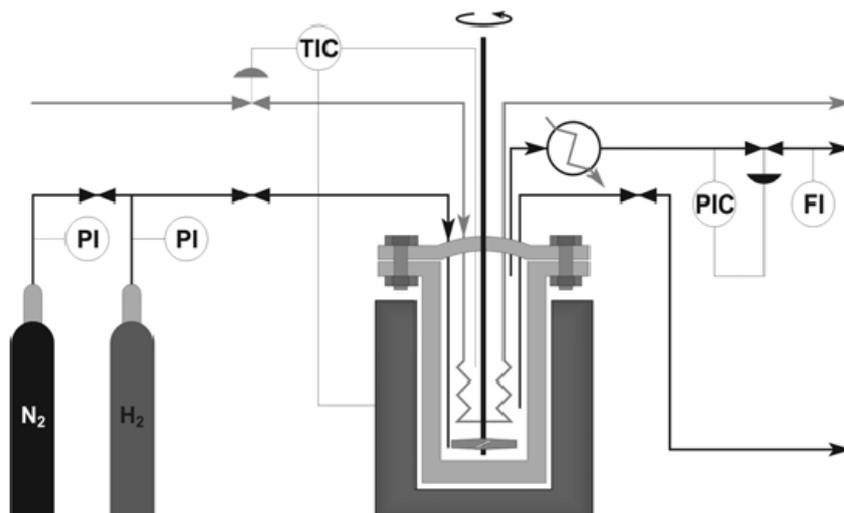


Figura 2: Diagrama del sistema de reacción.

Las reacciones se llevaron a cabo a 598, 623, 648 y 673 K y una presión de 180 bar, a 1800 rpm, con un 5% en masa de PS en decalina, y una concentración de catalizador de  $2,36 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  con un tamaño de partícula de 160-300  $\mu\text{m}$ . En estas condiciones, se ha determinado que se trabaja en condiciones de control cinético (Fuentes-Ordóñez y cols., 2013). Los catalizadores preparados por intercambio iónico, en polvo, se empastillaron, molieron y tamizaron al tamaño de partícula de 160-300  $\mu\text{m}$  antes de reacción.

Las reacciones tienen una duración de 40 min y se toma una muestra de líquido cada 10 min para poder analizar la evolución de la reacción. Una vez terminada la reacción, se para la agitación, la alimentación de  $\text{H}_2$  y se retira la camisa que supone el flujo de calor al reactor. Se despresuriza el reactor y se analizan los productos de reacción. Se pesa el reactor con los productos en el interior, para así poder cerrar el balance de materia durante la reacción.

La fracción líquida de la reacción se analiza por cromatografía de permeación en gel (GPC) con detectores de ultravioleta y de índice de refracción de la marca Waters 2410. El GPC está equipado con dos columnas HR 1 y HR 4 dentro del horno, que se encuentra a una temperatura de 308 K; la fase móvil usada es tetrahidrofurano, con un caudal de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , alimentado por una bomba Waters 515 HPLC.

Tabla 1: Propiedades del disolvente utilizado en el proceso

Disolvente	$M_w, \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_b, \text{K}$	$T_c, \text{K}$	$P_c, \text{bar}$	Molécula
Decalina (mezcla <i>cis</i> + <i>trans</i> )	406	458-468	687	32	

Mediante una calibración previa del equipo con muestras de PS de diferente peso molecular, se puede hacer un seguimiento del tamaño de las moléculas de PS durante el proceso de

hidrocraqueo. De la misma manera, con patrones de PS se preparan disoluciones de diferente concentración, que permiten determinar el grado de degradación del PS en el proceso. Se considera polímero convertido el que se ha transformado en monómeros, y sus derivados, y en oligómeros (dímeros y trímeros). Una vez obtenidos estos datos se puede determinar la conversión de PS ( $X$ ) como:

$$X = 1 - \frac{C_{PS}}{C_{PS_0}} \quad (5)$$

Por otro lado, la fracción líquida de la reacción también se analiza mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) en un equipo de Agilent Technologies dotado con inyector automático de líquidos y con una columna PONA 50 m×0,2 mm×0,5 μm de Hewlett Packard. El método de análisis usado contempla un Split de 100:1, temperatura de inyector y detector de 573 K, y el siguiente programa en el horno: temperatura inicial de 308 K durante 3,25 min; una primera etapa de calentamiento con rampa de 40 K·min<sup>-1</sup> hasta 318 K, que se mantienen durante 3,7 min; una segunda etapa de calentamiento con rampa de 4 K·min<sup>-1</sup> hasta 333 K, que se mantiene durante 4,5 min; y finalmente una rampa de 6,6 K·min<sup>-1</sup> hasta 473 K, que se mantiene durante 5 min.

Por último, la fracción gaseosa no condensable se analizó mediante GC-FID, usando el mismo equipo y las mismas condiciones de análisis previamente descritas. La muestra se inyecta mediante la acción de una válvula neumática incorporada en el cromatógrafo.

### 3.5. Tratamiento de datos cinéticos

Los procesos de degradación de polímeros implican tres etapas: iniciación, propagación y terminación; y pueden modelarse mediante el seguimiento de la disminución del peso molecular de las cadenas del polímero y del incremento de la conversión de los productos de bajo peso molecular.

En este trabajo, se plantea un proceso de degradación en el cual la etapa de iniciación implica reacciones de escisión aleatorias, que se llevan a cabo en los centros ácidos y metálicos del catalizador. Primero transcurre la deshidrogenación de la cadena en los centros metálicos. A continuación, se produce la protonación del doble enlace en un centro Brønsted. Finalmente, y mediante reacciones de escisión beta, un ión carbonio terciario origina un ión carbonio secundario de menor tamaño y otra cadena con una nueva insaturación. No hay que descartar reacciones de escisión aleatoria de las cadenas debidas a las imperfecciones del polímero, como ocurre en la degradación térmica, ni la abstracción de un fenilo de la cadena, que ocurre en los centros Brønsted, con posterior ruptura de cadena para dar lugar a radicales (Spivey, 1999).

La etapa de propagación está relacionada con las reacciones de terminación por medio de las escisiones beta del ión carbonio, hasta que tienen lugar las reacciones de terminación. La reacción que ocurre con mayor probabilidad es la hidrogenación de los radicales, que transcurre en los centros metálicos.

En la bibliografía se encuentra ampliamente difundido un modelo cinético sencillo que permite describir la degradación de plásticos en disolución, basado en estadística de distribución continua. Observando la evolución de la distribución de pesos moleculares de las cadenas de polímero y su conversión a productos volátiles de degradación mediante GPC, se pueden determinar los coeficientes cinéticos de los dos tipos de reacciones (escisión aleatoria

y de fin de cadena) para diferentes temperaturas (Huang y cols., 2006), suponiendo que el peso molecular es una variable continua, lo que es razonable considerando el mecanismo.

Agrupando convenientemente variables y términos, se puede llegar a describir la cinética de escisión aleatoria de polímero mediante la siguiente expresión de primer orden:

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = k_r t \quad (6)$$

donde  $M_n$  representa el peso molecular medio número del polímero a tiempo de reacción  $t$ ,  $M_{n0}$  es su valor inicial, y  $k_r$  la constante cinética de escisión aleatoria. De modo similar, se puede demostrar que la cinética de escisión de fin de cadena se puede expresar mediante la siguiente expresión de primer orden:

$$-\ln(1 - X) = k_s t \quad (7)$$

donde  $k_s$  representa la constante cinética de escisión de fin de cadena.

De este modo, a partir de la evolución experimental de  $M_n$  y de  $X$  con el tiempo, y representándolas de acuerdo con las ecuaciones (6) y (7), se pueden obtener los coeficientes de velocidad  $k_r$  y  $k_s$ .

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Caracterización de catalizadores

En la Tabla 2, se muestran los resultados correspondientes a las propiedades texturales de los distintos catalizadores preparados. Se puede observar que la superficie externa, la más importante en su aplicación a reacciones con polímeros dado su elevado tamaño, se encuentra en torno a  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , no observándose tendencias claras ni en relación con el contenido metálico ni con el método de preparación empleado.

La Figura 3 muestra, a modo de ejemplo representativo, la distribución del tamaño de micro- y mesoporo para el catalizador 0,5% Pt/HBeta preparado por intercambio iónico. Se puede observar que los microporos se encuentran mayoritariamente en un diámetro de aproximadamente  $0,57 \text{ nm}$ , como corresponde a este tipo de zeolita. En cuanto a los mesoporos, se aprecia un amplio rango de distribución de tamaños, con una porosidad relativamente alta.

Tabla 2: Propiedades texturales de los catalizadores empleados en el proceso.

Catalizador	$S_{BET}$ , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{micro}$ , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{ext}$ , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{total}$ , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{micro}$ , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{meso}$ , nm	$d_{micro}$ , nm
0,1% Pt/HB	425	253	172	0,76	0,12	15,8	0,57
0,3% Pt/HB	468	269	198	0,78	0,13	13,9	0,58
0,3% Pt/HB R	473	292	180	0,68	0,20	14,1	0,59
0,5% Pt/HB	406	219	187	0,93	0,10	15,0	0,58
0,5% Pt/HB R	530	296	234	0,89	0,14	13,0	0,57
0,7% Pt/HB	530	329	201	0,87	0,16	17,0	0,57
1,0% Pt/HB	486	310	176	0,94	0,15	17,0	0,57

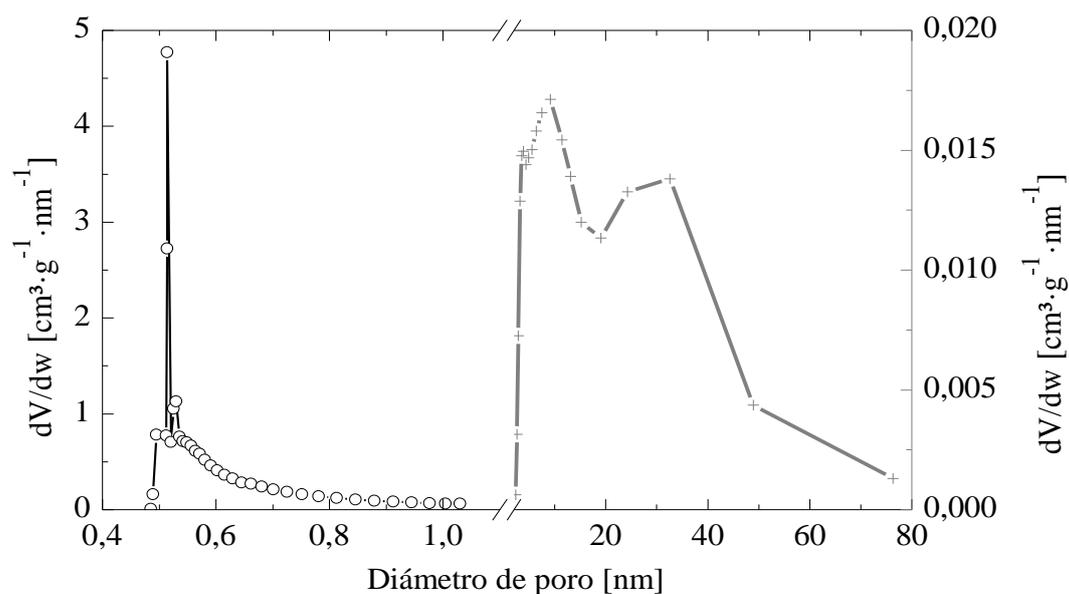


Figura 3: Distribución del tamaño de poro para el catalizador 0,5% Pt/HBeta.

En la Figura 4 se muestra la imagen SEM obtenida para el soporte catalítico HBeta. Se puede apreciar que la imagen es coherente con la elevada mesoporosidad observada en los resultados de la Figura 3 y la Tabla 2. La mesoporosidad se forma, como se ve en la figura, en los huecos entre los cristalitos de zeolita que se aglomeran entre sí, con tamaño de unas decenas de nm. La selección de este soporte para los catalizadores, de hecho, se ha realizado en base a esta mesoporosidad, junto con unas buenas características de acidez (Fuentes-Ordoñez y cols., 2013).

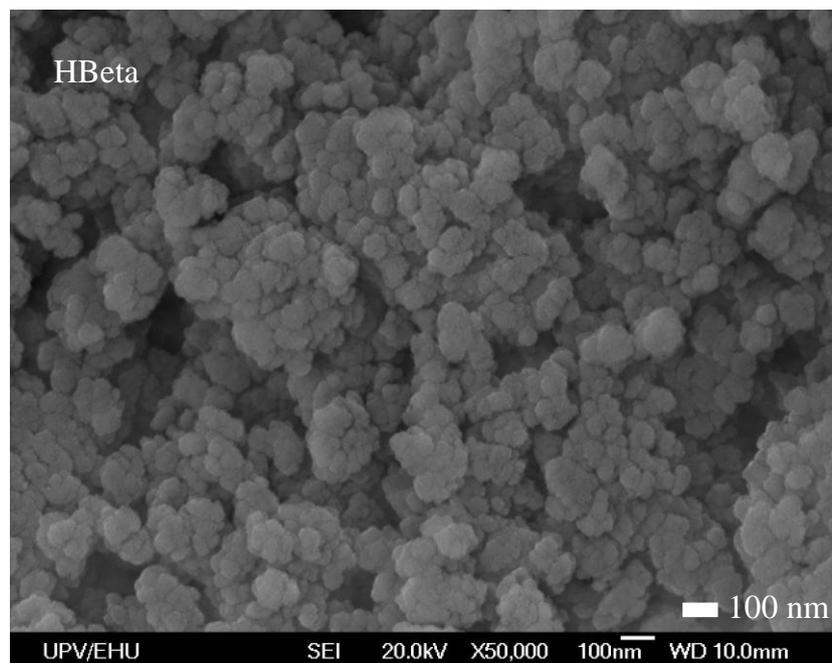


Figura 4: Imagen de microscopía electrónica de barrido para el soporte HBeta.

La Figura 5 muestra los resultados correspondientes a la deconvolución de un TPD-NH<sub>3</sub> para determinar la acidez total y su distribución en débil, media y fuerte, en los rangos de temperatura establecidos, como muestra, para el catalizador 0,5% Pt/HBeta. Del mismo modo, se han tratado los resultados obtenidos para el resto de los catalizadores. En la Tabla 3, se muestran los resultados obtenidos para los distintos catalizadores estudiados. Como se puede apreciar en la tabla, se observa un ligero descenso de la acidez con respecto a la carga, aunque este descenso sólo es significativo para el contenido más alto de platino.

Por otro lado, para contenidos metálicos semejantes no se aprecia variación de la acidez total con el método de preparación, en las condiciones estudiadas. En cuanto a la distribución de fuerza ácida, los resultados no son concluyentes, ya que aunque parecería que la fuerza ácida disminuye para los catalizadores preparados por impregnación frente a intercambio iónico, si se comparan los catalizadores del 0,3%Pt, la tendencia no se mantiene para los catalizadores del 0,5%Pt.

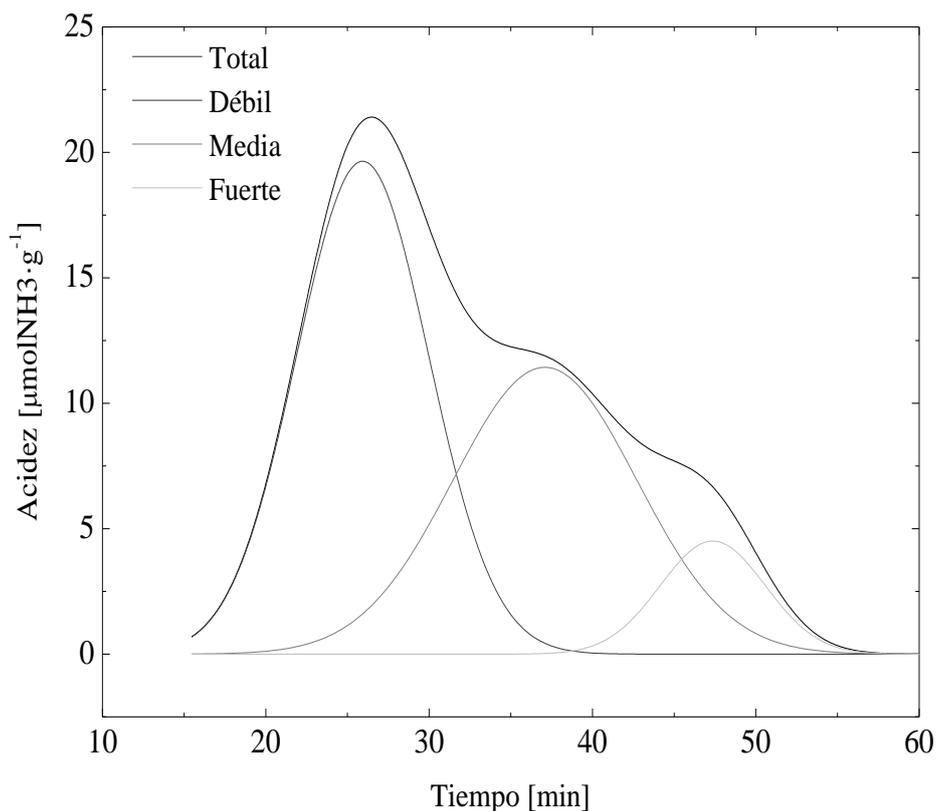


Figura 5: TPR-NH<sub>3</sub> del catalizador 0,5% Pt/HBeta, donde se muestran los picos de deconvolución para cuantificar la acidez débil, media y fuerte.

Tabla 3: Resultados de distribución de fuerza ácida por TPD-NH<sub>3</sub> para los catalizadores preparados.

Catalizador	Acidez, $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{g}^{-1}$			
	Total	Débil	Media	Fuerte
HB	455	168	236	51
0,1% Pt/HB	463	183	224	56
0,3% Pt/HB	461	182	229	50
0,3% Pt/HB R	462	209	202	51
0,5% Pt/HB	453	185	216	52
0,5% Pt/HB R	454	162	235	57
0,7% Pt/HB	453	151	240	62
1,0% Pt/HB	400	154	197	50

En la Figura 6 se presentan los resultados correspondientes a FTIR de piridina adsorbida, para el catalizador 0,5% Pt/HBeta, como referencia. Se han realizado medidas a distinta temperatura (423 K, 573 K, 723 K y 823 K) para analizar la evolución de los centros Lewis y Brønsted. Se observa que, a medida que aumenta la temperatura, se reduce la intensidad de los picos asociados con ambos tipos de centros.

En la Tabla 4 se puede apreciar la tendencia observada, para todos los catalizadores. Puede apreciarse que se produce un descenso de la acidez a medida que se aumenta la carga de platino, particularmente en los centros Brønsted, y que los catalizadores preparados por impregnación presentan menos acidez Brønsted que sus homólogos preparados por intercambio iónico.

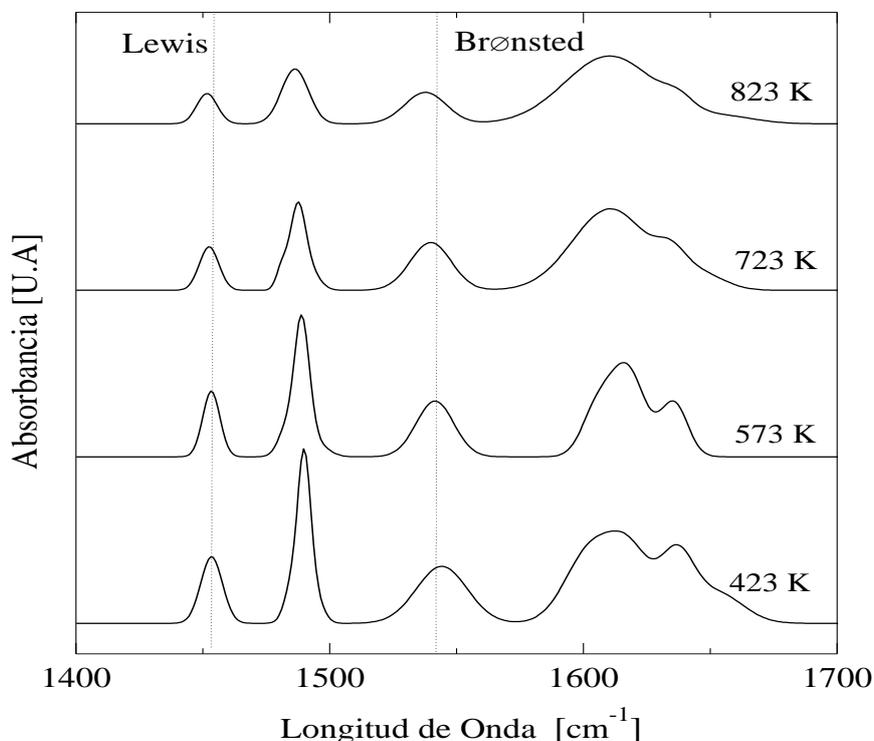


Figura 6: Espectros obtenidos mediante FTIR para el catalizador 0,5% Pt/HBeta a diferentes temperaturas.

Tabla 4: Propiedades ácidas de los catalizadores determinadas por FTIR de piridina adsorbida.

Catalizador	$\mu\text{mol}_{\text{piridina}} \cdot \text{g}^{-1}$							
	423 K		573 K		723 K		823 K	
	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis
HB	226	246	144	299	94	293	88	237
0,1% Pt/HB	284	204	279	163	244	108	197	102
0,3% Pt/HB	249	172	265	122	258	95	136	81
0,3% Pt/HB R	122	108	106	81	89	41	79	28
0,5% Pt/HB	225	84	211	66	152	50	101	37
0,5% Pt/HB R	159	110	196	61	179	51	94	34
0,7% Pt/HB	96	145	88	68	82	46	62	33
1,0% Pt/HB	109	142	98	97	87	58	74	34

En resumen, aunque ambas técnicas no miden exactamente lo mismo, parecen apuntar tendencias semejantes. La Figura 7 muestra de forma gráfica, la evolución de la acidez total con la temperatura para el conjunto de los catalizadores. Se puede apreciar, en la figura de la izquierda, el descenso que se produce con el contenido metálico y, en la figura de la derecha, cómo los catalizadores preparados por impregnación presentan menor acidez que sus homólogos preparados por intercambio iónico.

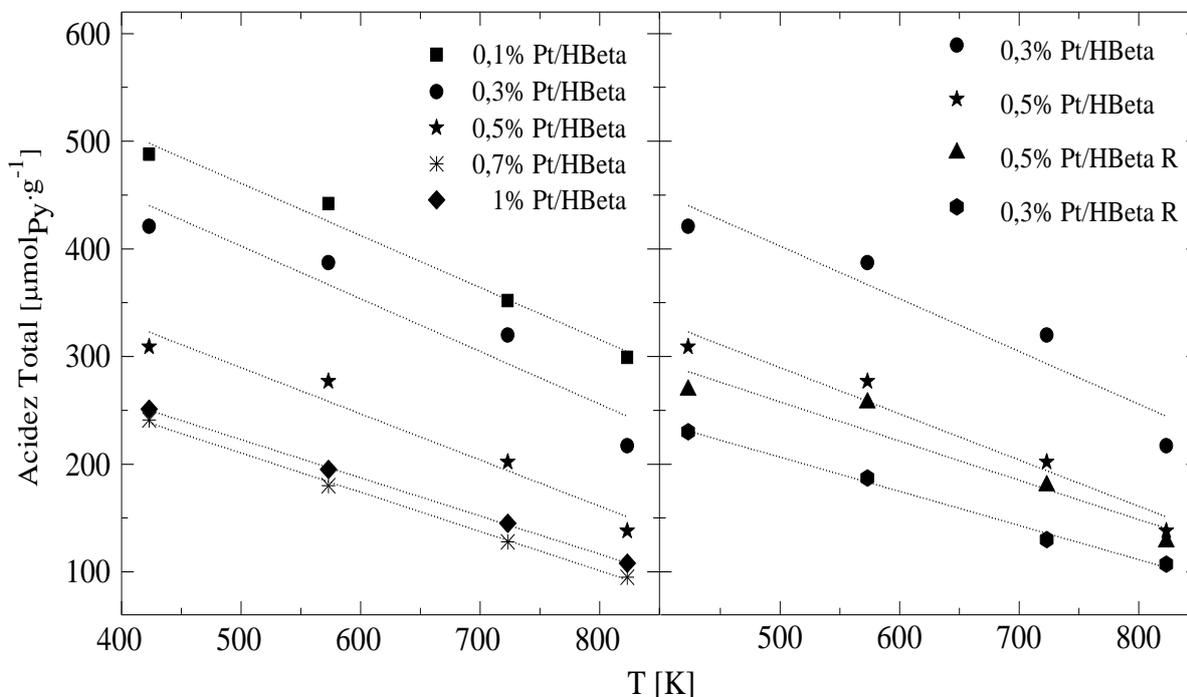


Figura 7: Resultados de acidez obtenidos para los distintos catalizadores a partir de los espectros de FTIR de piridina adsorbida.

Continuando con el estudio de la acidez, se ha intentado obtener una medida de la acidez realmente disponible por el reactivo polimérico para la reacción, en términos de accesibilidad relativa empleando como molécula sonda DTBPy. Se presentan en la Figura 8 los espectros FTIR de DTBPy adsorbida, con el pico característico a  $3370\text{ cm}^{-1}$ .

La Figura 8, izquierda, muestra el efecto de la carga de platino en la intensidad del pico característico. La figura de la derecha, el efecto del método de preparación. Los valores se han cuantificado y se recogen en la Tabla 5, expresados como valores relativos de accesibilidad. En este sentido, se ha tomado como base de cálculo el propio soporte catalítico HBeta. Sin embargo, dado que se trata de catalizadores en forma granular, la accesibilidad se ve necesariamente reducida con respecto al formato en polvo.

Como se puede observar analizando los resultados de la Tabla 5, se produce un descenso significativo de la acidez accesible a medida que aumenta el contenido de platino de los catalizadores. Por otro lado, los catalizadores preparados por impregnación presentan una acidez accesible significativamente inferior a la que presentan sus homólogos preparados por intercambio iónico. En parte, esto se podría atribuir a un parcial taponamiento de los canales de la zeolita por platino, lo que podría apuntar a la formación de cristales de platino de mayor tamaño, probablemente en el exterior, cubriendo parcialmente la boca de los canales de la zeolita. Podría deberse, también, al tipo de acidez medido con esta técnica, que puede estar más asociado a la superficie de alúmina libre (no cubierta por átomos de platino).

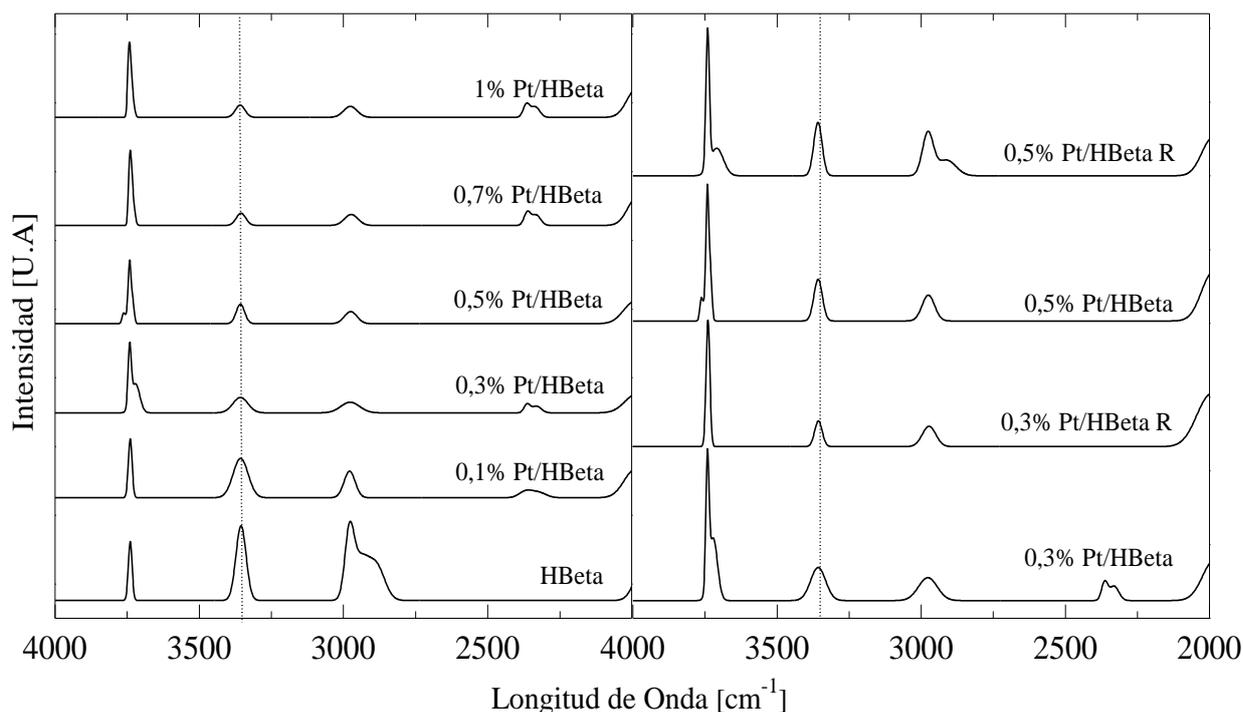


Figura 8: Espectros obtenidos mediante FTIR para la 2,6-di-*tert*-butilpiridina para distintos contenidos de platino y distintas distribuciones a 423 K.

Tabla 5: Datos de accesibilidad de 2,6-di-*tert*-butilpiridina para los catalizadores.

Catalizador	Accesibilidad, %
HB	100
0,1% Pt/HB	67
0,3% Pt/HB	41
0,3% Pt/HB R	32
0,5% Pt/HB	29
0,5% Pt/HB R	16
0,7% Pt/HB	26
1,0% Pt/HB	21

Con respecto a la fase metálica, se muestran las imágenes TEM obtenidas para los catalizadores en las Figuras 9 y 10. La Figura 9 muestra la comparación entre los catalizadores del 0,3%Pt, preparados por los diferentes métodos: intercambio iónico (izquierda) e impregnación (derecha). Aunque esta técnica no permite una visión global del catalizador, se aprecia la presencia de grandes cristales y aglomerados de platino en el catalizador preparado por impregnación. Esto apunta a una distribución no homogénea, y posiblemente concentrada en la superficie externa, favorecida por el secado rápido. El catalizador preparado por intercambio iónico, sin embargo, presenta partículas de platino mucho más pequeñas. En la Figura 10 se analiza el efecto de la carga de platino en el catalizador, para los catalizadores preparados por intercambio iónico. Como se aprecia en las imágenes, a medida que aumenta la carga de platino se observa mayor número de partículas, pero de tamaño semejante, manteniéndose una distribución homogénea.

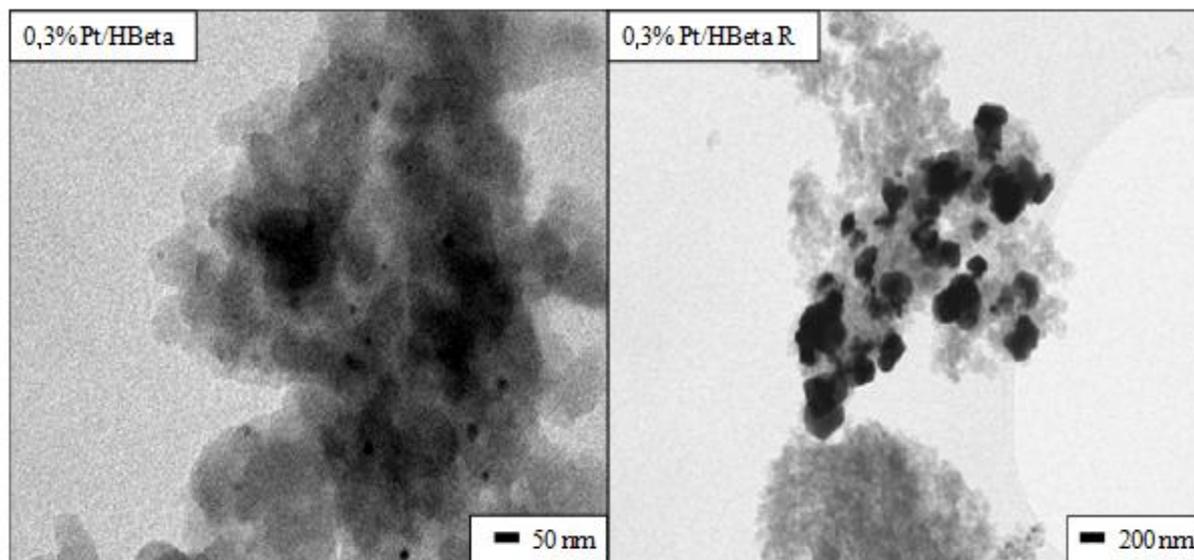


Figura 9: Imágenes de TEM para los catalizadores preparados con 0,3 % Platino.

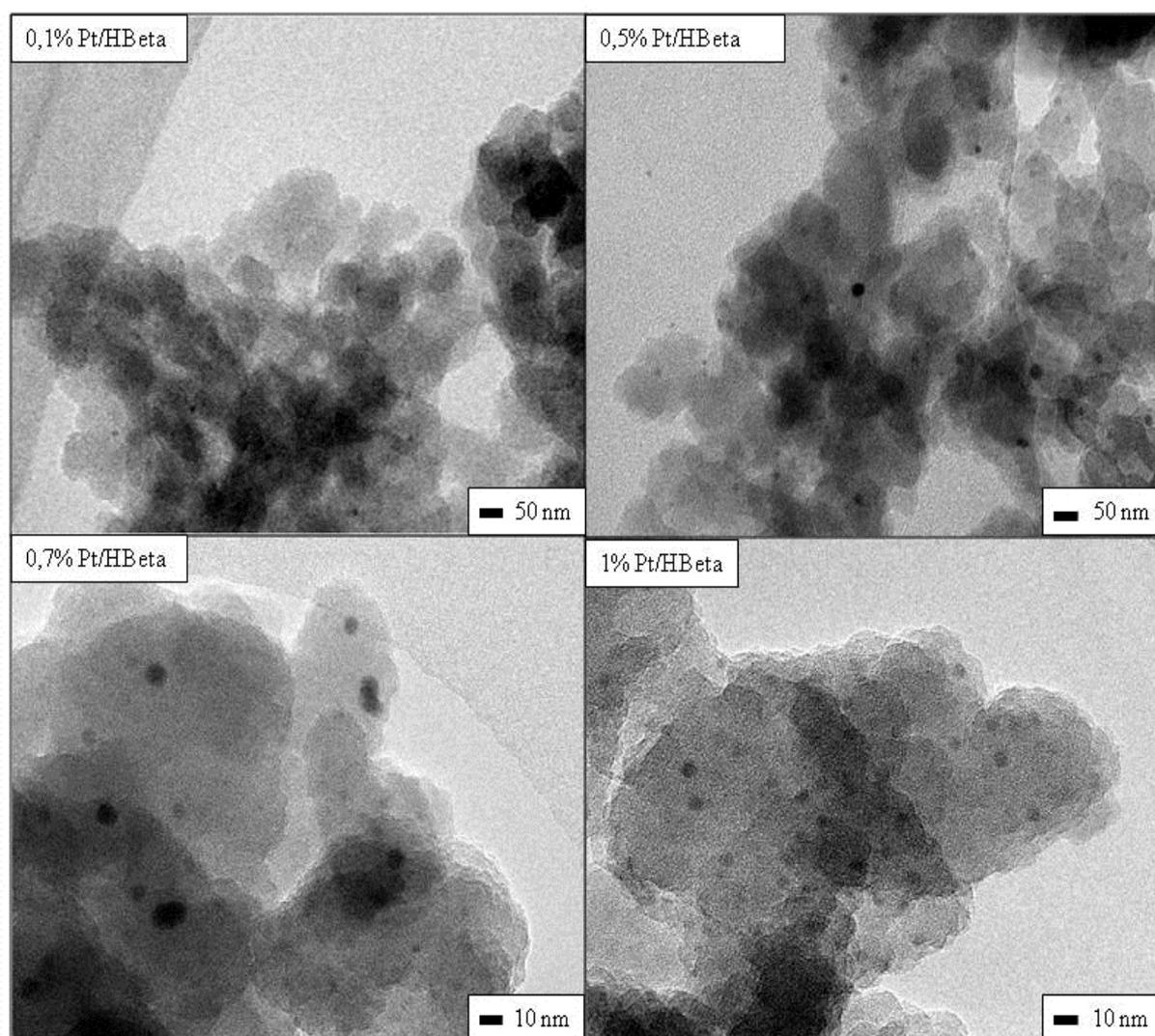


Figura 10: Imágenes de TEM para los catalizadores con distinta cantidad de platino preparados por intercambio iónico.

En la Tabla 6 se han recogido los resultados de tamaño medio de partícula de platino obtenidos mediante análisis de las imágenes TEM. Adicionalmente, se han incluido los resultados de dispersión obtenidos por quimisorción de hidrógeno y, a partir de ellos, los valores de diámetro medio de partícula de platino estimados.

Tabla 6: Resultados obtenidos para la caracterización de la fase metálica en los distintos catalizadores.

Catalizador	Pt, %	Dispersión, %	$d_{PtTEM}$ , nm	$d_{PtQH}$ , nm
0,1% Pt/HB	0,08	57,5	1,91	1,87
0,3% Pt/HB	0,33	35,7	2,35	3,02
0,3% Pt/HB R	0,28	25,3	43,5	4,26
0,5% Pt/HB	0,43	60,0	3,01	1,80
0,5% Pt/HB R	0,39	28,0	2,37	3,85
0,7% Pt/HB	0,77	76,0	3,63	1,42
1,0% Pt/HB	1,00	61,0	3,84	1,77

Las discrepancias entre los resultados de quimisorción de hidrógeno y de TEM en la Tabla 6 se pueden asociar a que las dos técnicas no miden lo mismo. Valores semejantes de ambas técnicas apuntan a una distribución uniforme de tamaños en el catalizador, mientras que valores dispares indican una distribución no homogénea. Así, a medida que aumenta el contenido metálico nominal de los catalizadores preparados por intercambio iónico aumenta la distribución no homogénea de platino. Sin embargo, las diferencias de valores apuntan a una buena dispersión.

En el caso de los catalizadores preparados por impregnación, sin embargo, las diferencias son más importantes. Los resultados de quimisorción indican, claramente, que estos catalizadores presentan las dispersiones más bajas y, en consecuencia, los tamaños de partícula de platino mayores. Los valores de TEM, por otro lado, no parecen muy concluyentes, lo que puede deberse al carácter local de esta técnica. Para el catalizador del 0,3%Pt, se ha fotografiado una zona en la que se encontraban cristales o aglomerados (clusters) muy grandes de platino, pero es evidente que también hay partículas dispersas. En el caso del catalizador del 0,5%Pt, simplemente no se ha localizado ninguna zona con clusters muy grandes, lo que no significa que no existan.

#### 4.2. Hidrocraqueo catalítico de PS

En este apartado, se muestran los resultados correspondientes a las reacciones de hidrocraqueo de PS estudiadas. Se introducirán primero los resultados correspondientes a la cinética y posteriormente se presentaran los datos de selectividad obtenidos para las distintas temperaturas y los diferentes catalizadores estudiados.

En la Figura 11, se puede apreciar el efecto de la temperatura en el hidrocraqueo de PS a 180 bar de presión, con un catalizador de 0,5% Pt/HBeta, como ejemplo, en todo el intervalo de temperaturas. Se observa que la evolución de  $M_n$  y  $X$  se ajustan a los comportamientos

predichos por el modelo de distribución continua. La pendiente de cada ajuste, por lo tanto, permite determinar el valor de  $k_r$  y  $k_s$ , en función del ajuste, para las reacciones de escisión al azar y de fin de cadena, respectivamente. Se observa cómo la temperatura favorece ambos tipos de escisiones. Las líneas discontinuas en las figuras corresponden al ajuste de los coeficientes al modelo.

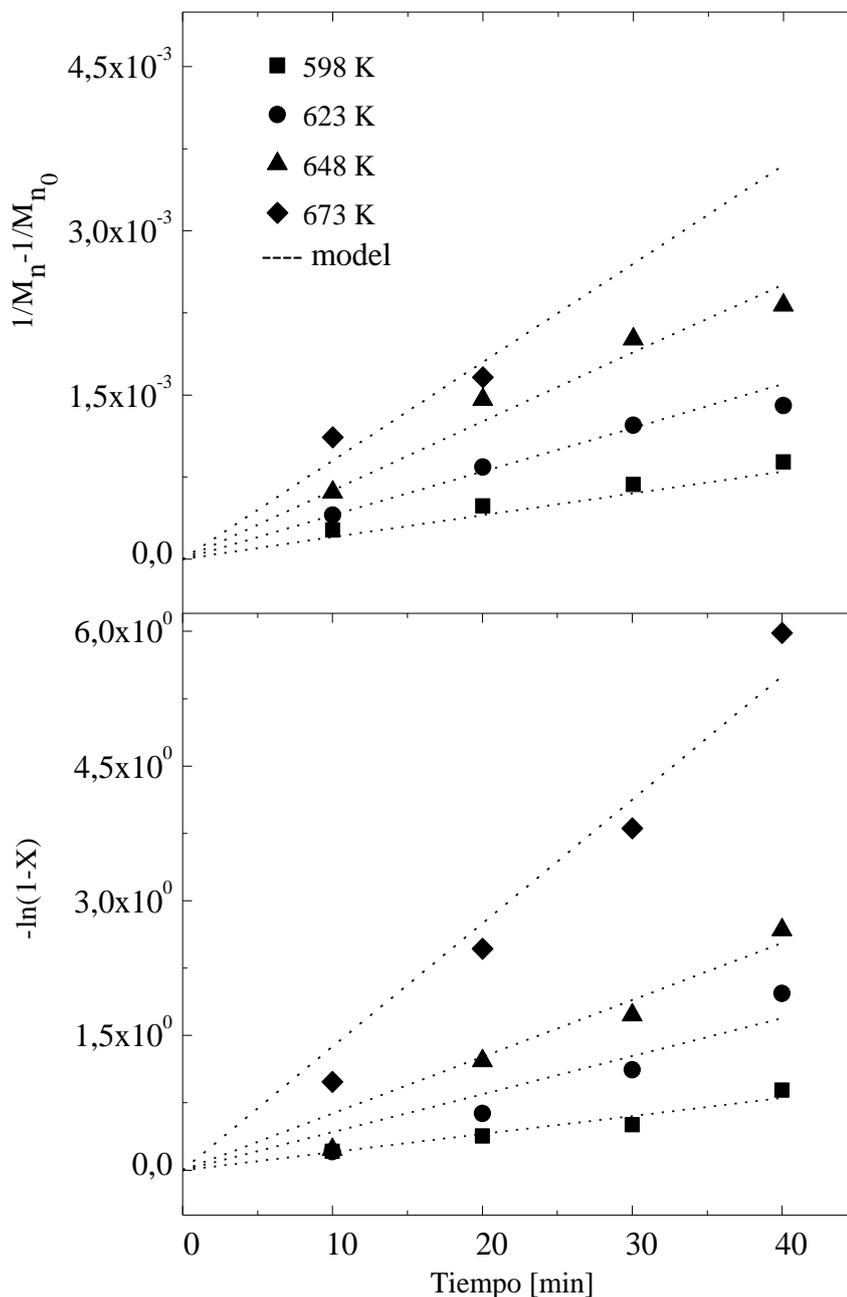


Figura 11: Ajuste cinético de los datos de escisión al azar y de fin de cadena a diferentes temperaturas, para el hidrocrqueo de PS sobre 0,5% Pt/HBeta a 180 bar de  $H_2$ .

Para optimizar la cantidad de platino en la superficie catalítica en el proceso de hidrocrqueo, se estudió su efecto en el proceso, así como el efecto del método de preparación. Para ello, se llevaron a cabo reacciones a 180 bar de presión de  $H_2$ , a diferentes temperaturas (598 K, 623 K, 648 K y 698 K) y para los diferentes catalizadores preparados (0,1% Pt/HBeta, 0,3%Pt/HBeta, 0,3%Pt/HBeta R, 0,5%Pt/HBeta, 0,5% Pt/HBeta R, 0,7% Pt/HBeta, 1%

Pt/HBeta). Las Figuras 12 y 13 muestran la evolución de  $M_n$  del polímero no convertido y de la conversión con el tiempo de reacción a 648 K, para los catalizadores con distinto contenido metálico y preparados por distinto método, respectivamente, que permiten seguir las velocidades de escisión al azar y de fin de cadena.

La Figura 12 muestra que, como era de esperar, un aumento de la carga metálica produce un descenso más rápido de  $M_n$  y una conversión de PS más rápida.

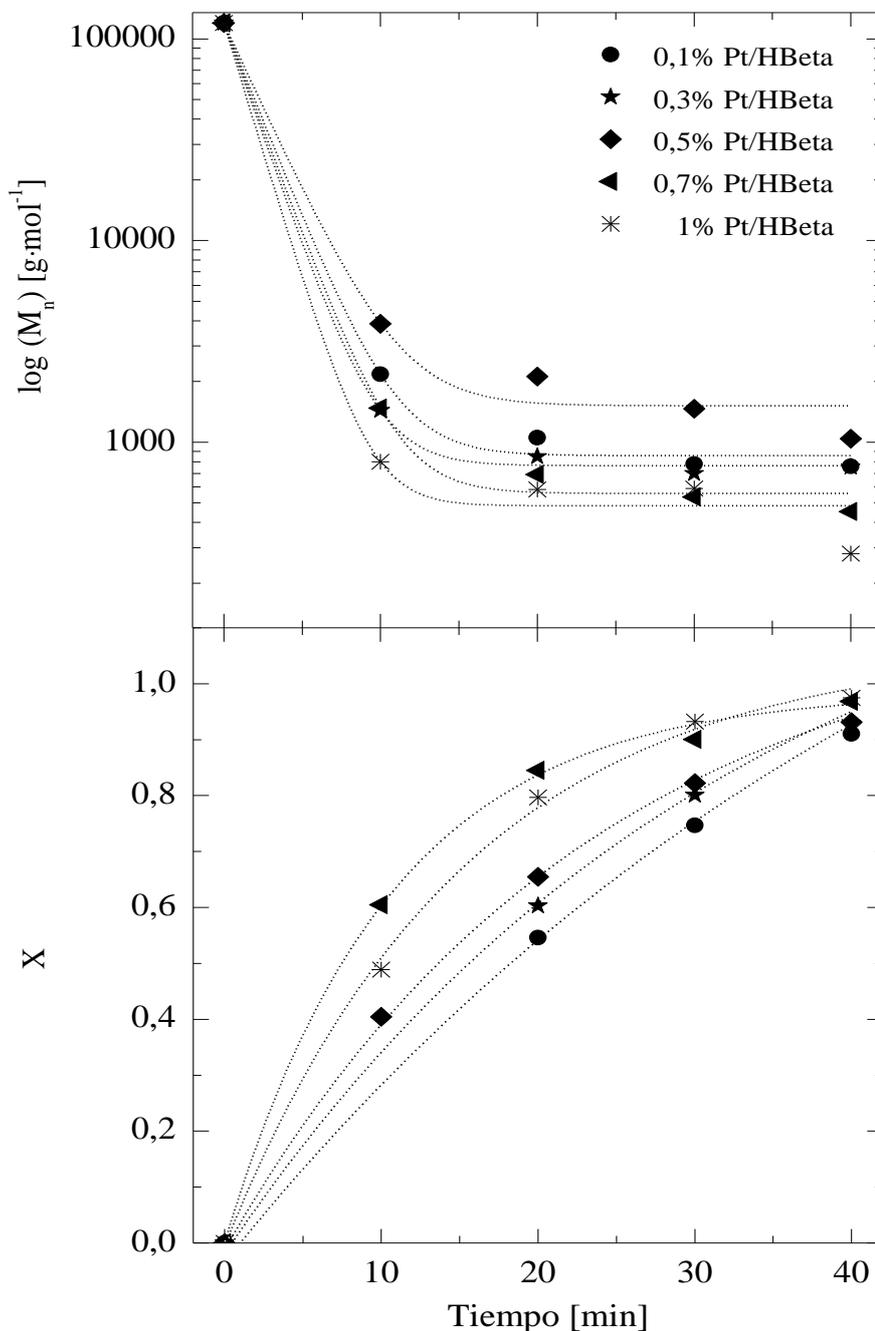


Figura 12: Evolución de  $M_n$  y X con el tiempo de reacción para los catalizadores con diferente contenido metálico preparados por intercambio iónico, a 648 K y 180 bar.

Por otro lado, de acuerdo con la Figura 13, el descenso de  $M_n$  con el tiempo es más rápido para los catalizadores de contenido metálico similar, pero preparados por intercambio iónico, en comparación con los de impregnación. Respecto a  $X$ , el método de impregnación parece favorecer la conversión.

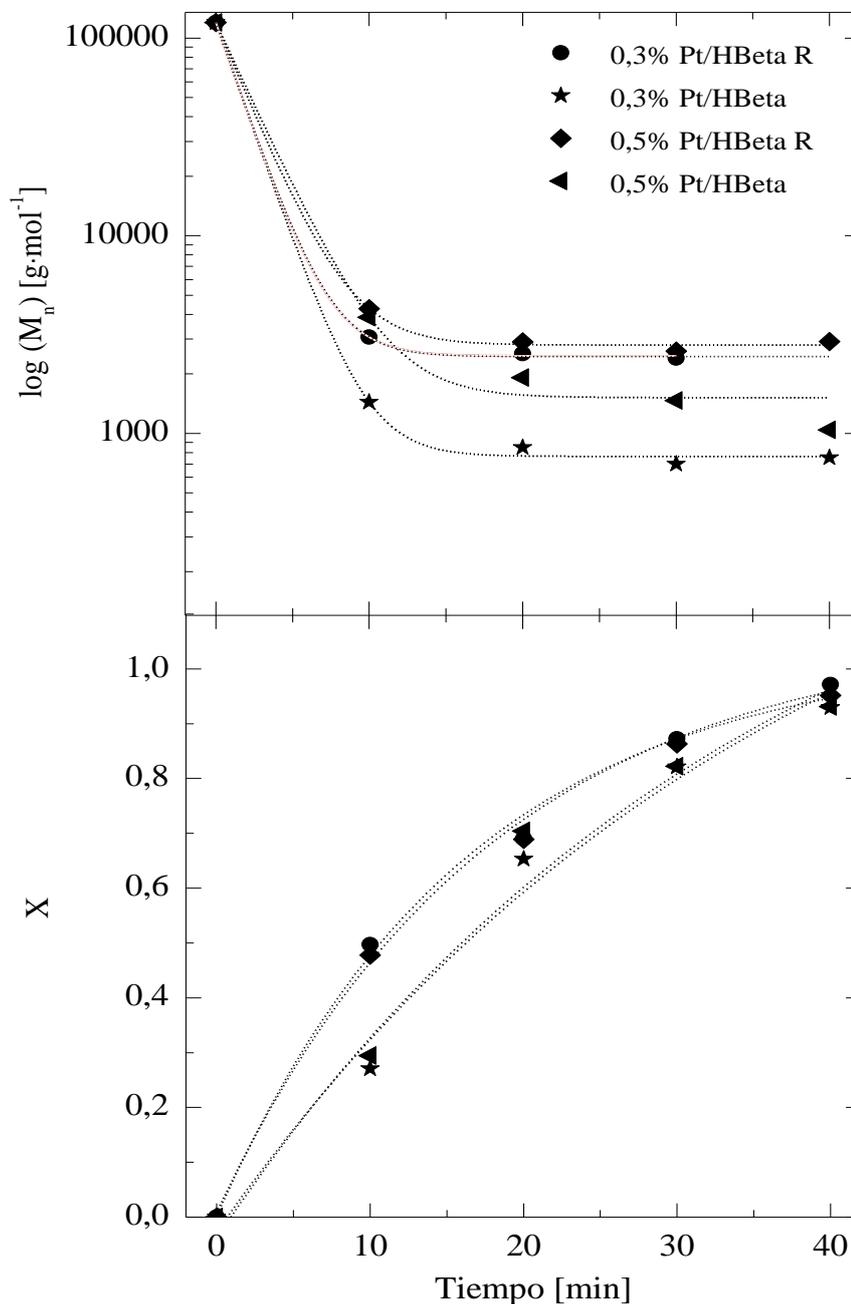


Figura 13: Evolución de  $M_n$  y  $X$  con el tiempo de reacción para los catalizadores preparados por distintos métodos, a 648 K y 180 bar.

En la Figura 14 se ha representado la evolución de la velocidad de reacción inicial para las reacciones de escisión aleatoria (arriba) y de fin de cadena (abajo). Las velocidades de reacción se han calculado a partir de los valores ajustados de  $k_r$  y  $k_s$ , respectivamente. La

Figura 14 muestra un aumento sostenido de la velocidad de reacción con el contenido de platino del catalizador tanto para la escisión aleatoria como para la de fin de cadena.

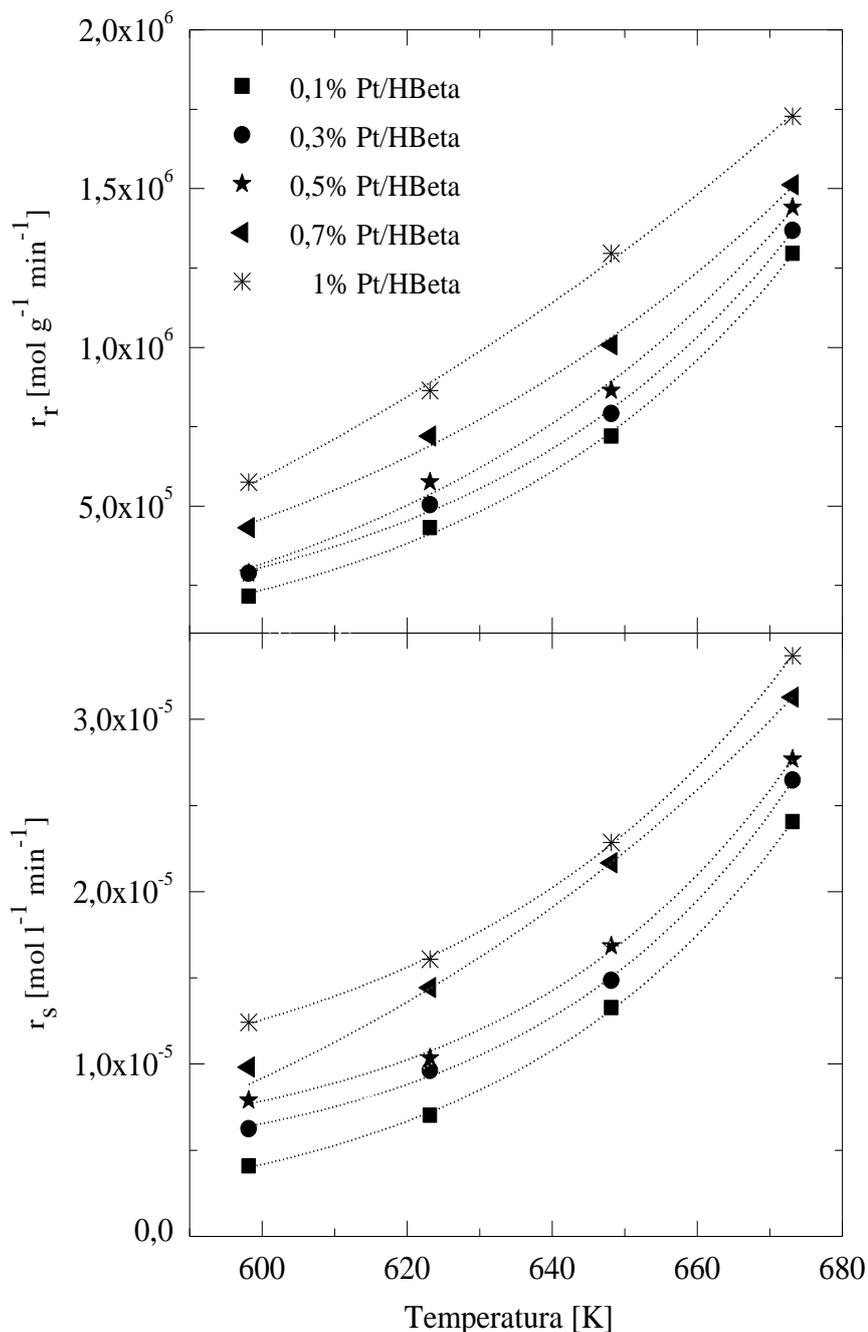


Figura 14: Velocidades iniciales de escisión aleatoria ( $r_r$ ) y de fin de cadena ( $r_s$ ) en función de la temperatura, para los catalizadores con diferentes cargas de platino.

La Figura 15 muestra estas mismas velocidades frente a la temperatura, pero comparando el comportamiento de los catalizadores preparados por diferentes métodos. Se puede observar cómo, en este caso, el comportamiento de ambas velocidades de escisión es contrapuesto: el método de impregnación desfavorece la escisión aleatoria, mientras que favorece la escisión de fin de cadena, con relación a los catalizadores con el mismo contenido metálico, pero preparados por intercambio iónico.

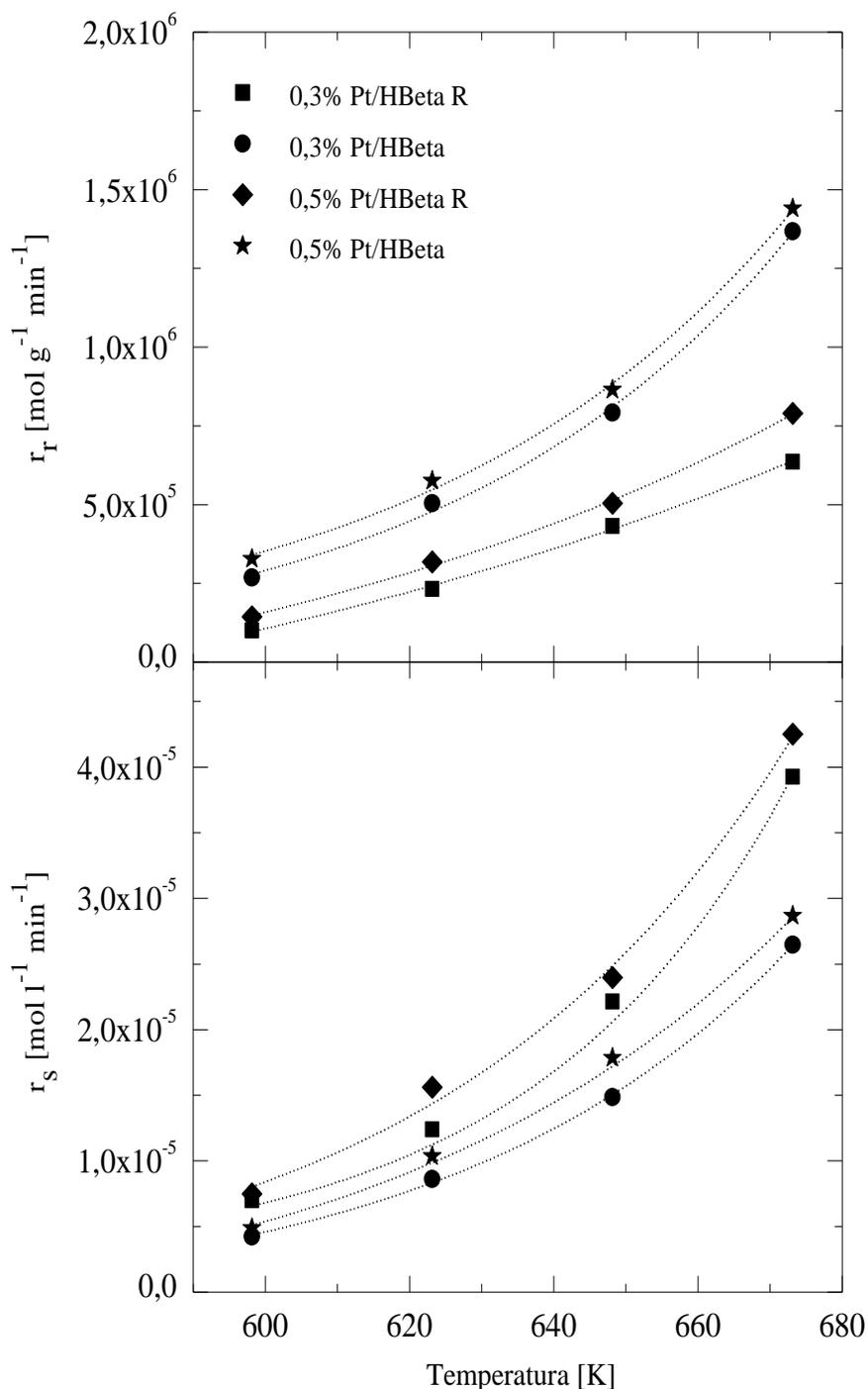


Figura 15: Velocidades iniciales de escisión aleatoria ( $r_r$ ) y de fin de cadena ( $r_s$ ) en función de la temperatura, para los diferentes métodos de preparación.

Por último, y a modo de resumen, se han recogido en la Tabla 7 los valores de energía de activación obtenidos para todos los catalizadores preparados. Como se puede observar, los valores de energías de activación obtenidos son semejantes para los dos procesos y con todos los catalizadores. Los valores algo inferiores obtenidos con los catalizadores con mayor contenido metálico podrían relacionarse con un cierto control por parte de la transferencia de masa.

Tabla 7: Energía de activación calculada para las reacciones de escisión aleatoria y de fin de cadena.

Catalizador	Escisión aleatoria	Escisión de fin de cadena
	$E_a$ , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_a$ , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,1% Pt/HB	80	79
0,3% Pt/HB	64	69
0,3% Pt/HB R	82	76
0,5% Pt/HB	76	70
0,5% Pt/HB R	75	72
0,7% Pt/HB	54	55
1,0% Pt/HB	44	49

Para la optimización de la cantidad de platino, se presenta en la Figura 16 la actividad específica, expresada como TOF (turn-over frequency), para analizar el aprovechamiento de la carga de platino para los distintos catalizadores estudiados.

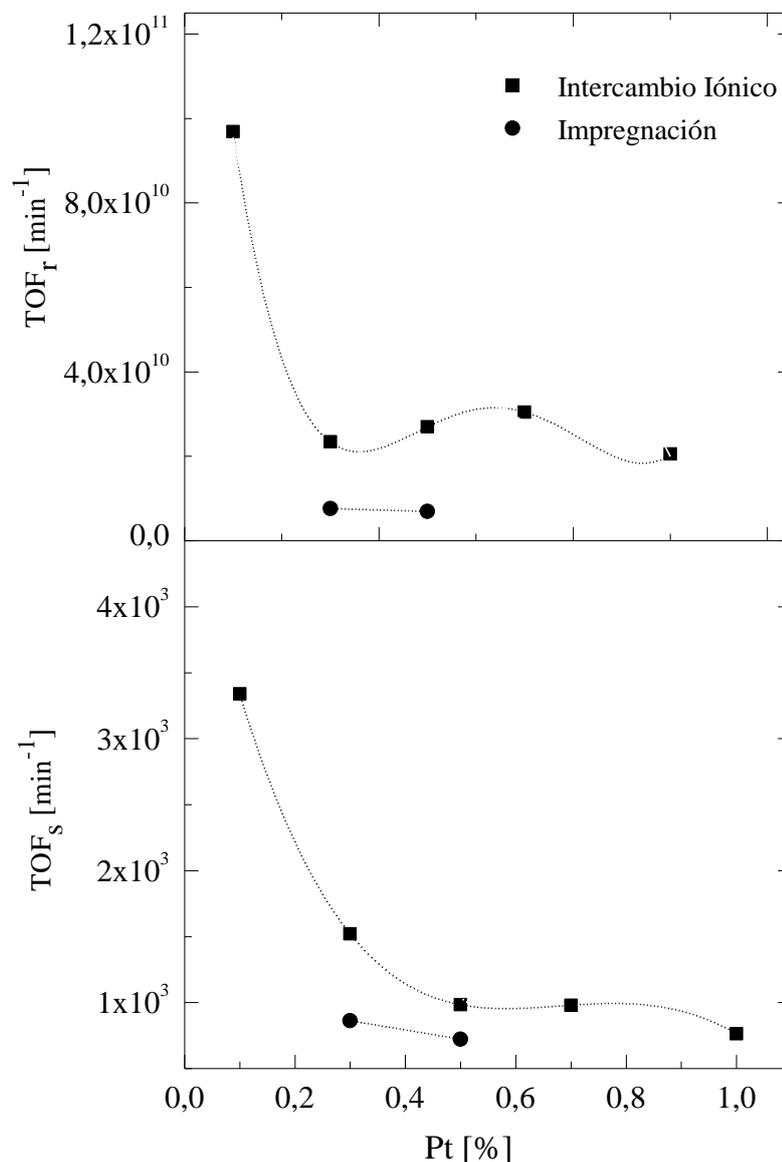


Figura 16: Actividad específica con respecto a la carga de platino en los diferentes catalizadores estudiados.

La Figura 17 muestra la selectividad a cada uno de los *lumps* con la temperatura (598, 523, 648, 673 y 698 K) a 180 bar y con 0,5% Pt/HBeta, como catalizador de referencia. En ella se observa que la temperatura favorece principalmente la formación de compuestos parafínicos e isoparafínicos, en detrimento de la presencia de productos nafténicos. Este hecho se debe a que, a medida que aumenta la temperatura de reacción, se ven favorecidas las reacciones de apertura de anillo y de craqueo. Por otro lado, la temperatura afecta también a los aromáticos, ya que a mayor temperatura se favorece la hidrogenación. Así, también se aprecia que las olefinas disminuyen a medida que aumenta la temperatura, debido a que se favorece su hidrogenación, aunque son, en cualquier caso, componentes minoritarios.

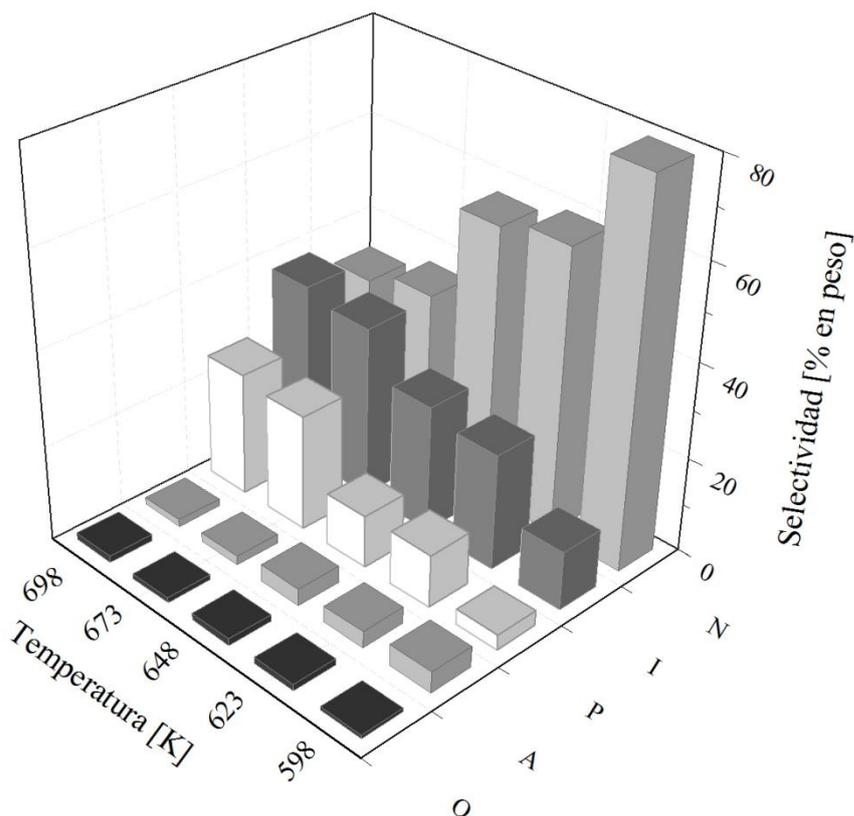


Figura 17: Efecto de la temperatura en la selectividad de reacción a 180 bar de  $H_2$ , sobre el catalizador 0,5% Pt/HBeta.

Una vez analizado el efecto de la temperatura sobre los productos de reacción, se analiza el efecto del contenido metálico de los catalizadores preparados en la Figura 18, a 648 K y 180 bar. Se observa que su efecto sobre la distribución de productos es escaso.

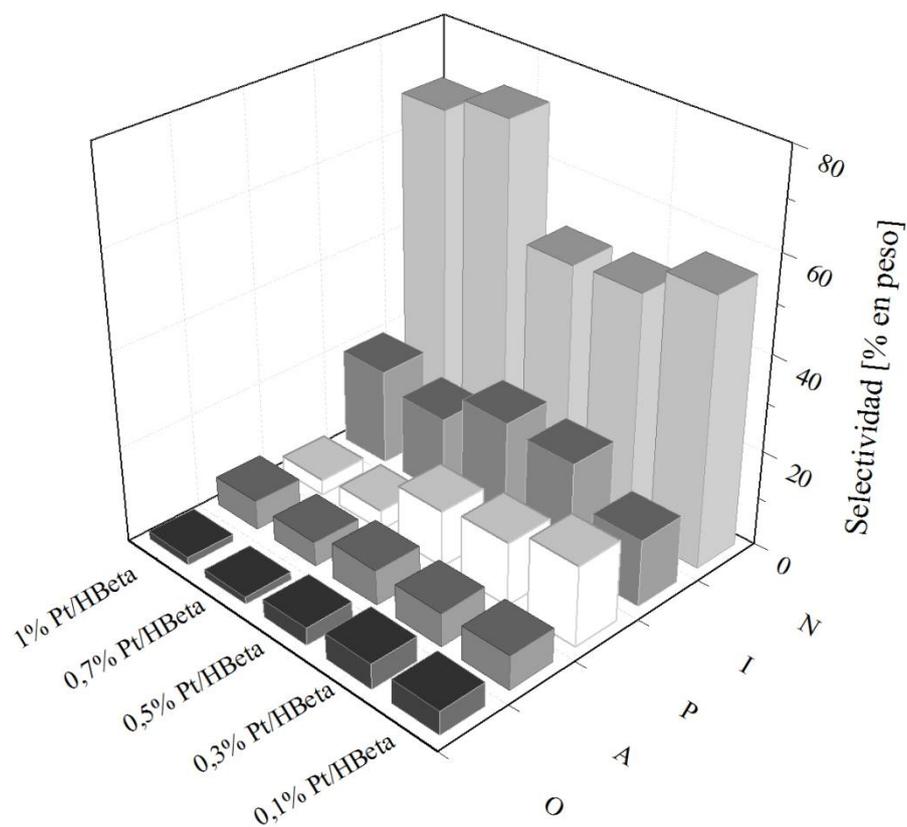


Figura 18: Selectividad de reacción a 648 K y 180 bar, para los distintos contenidos de platino en el catalizador.

En la Figura 19, se presenta la diferencia en la relación de productos obtenidos por las distintas distribuciones de los catalizadores, para evaluar en qué medida afecta el método de preparación del catalizador a la selectividad. En este caso, los resultados se presentan a 673 K y 180 bar. Tampoco se aprecian diferencias significativas entre los catalizadores preparados por distintos métodos, por lo que se puede considerar que la localización del platino no afecta a la distribución de productos.

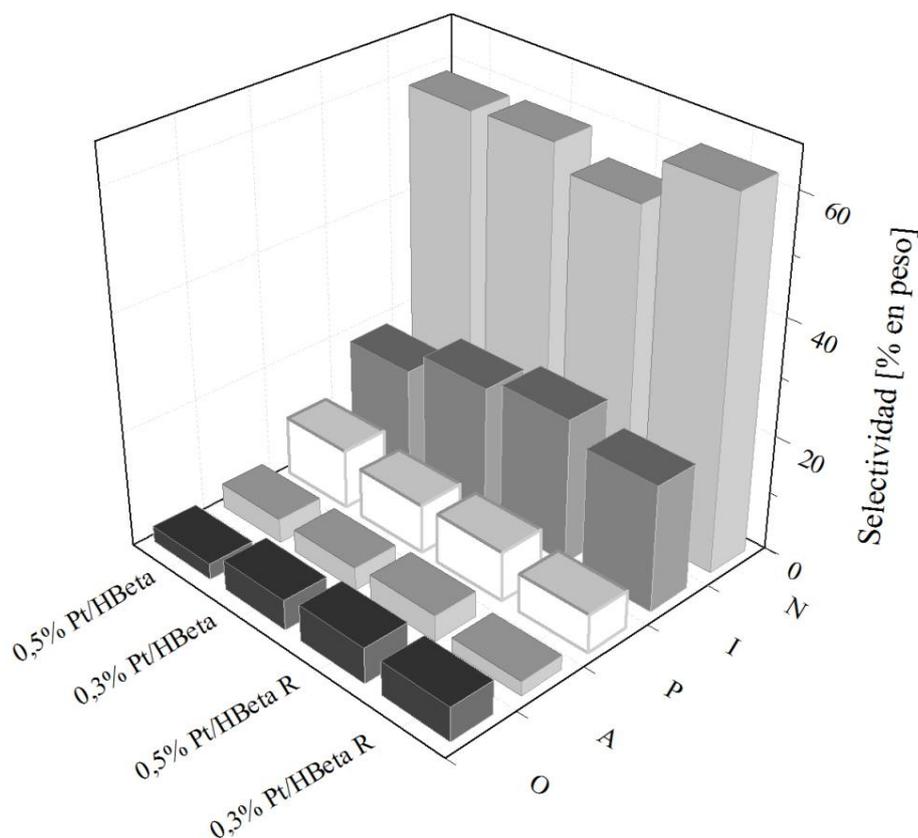


Figura 19: Selectividad de reacción a 673 K y 180 bar, para los distintos métodos de distribución del platino.

Una vez evaluados los productos de reacción distribuidos en *lumps*, se ha analizado la proporción de los productos dentro de la franja de gases ( $C_1$ - $C_4$ ), gasolinas ( $C_5$ - $C_8$ ) y gasoil ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ), en función de la temperatura, para los distintas cargas de platino y los distintos métodos de preparación de catalizadores estudiados. Se ha representado esta distribución en la Figura 20.

Se puede apreciar cómo la presencia de un mayor contenido de platino (izquierda), aumenta la cantidad de productos gaseosos. Del mismo modo, la formación de productos gaseosos se ve favorecida en catalizadores preparados por impregnación frente a intercambio iónico. La combinación de ambos resultados parece sugerir que los catalizadores preparados por impregnación presentan una mayor cantidad de platino accesible a la reacción.

En la fracción de gasolinas, la que presenta más interés en esta aplicación, se produce el efecto contrario: la fracción de gasolinas disminuye sustancialmente a medida que aumenta el contenido de platino en el catalizador y con los catalizadores preparados por impregnación frente a intercambio iónico. Como puede observarse, también presentan un comportamiento paralelo que apoya la conclusión anterior.

En relación con la fracción diesel, se puede observar en la figura que aumenta tanto con el contenido metálico del catalizador como en los catalizadores preparados por impregnación con respecto a los preparados por intercambio iónico.

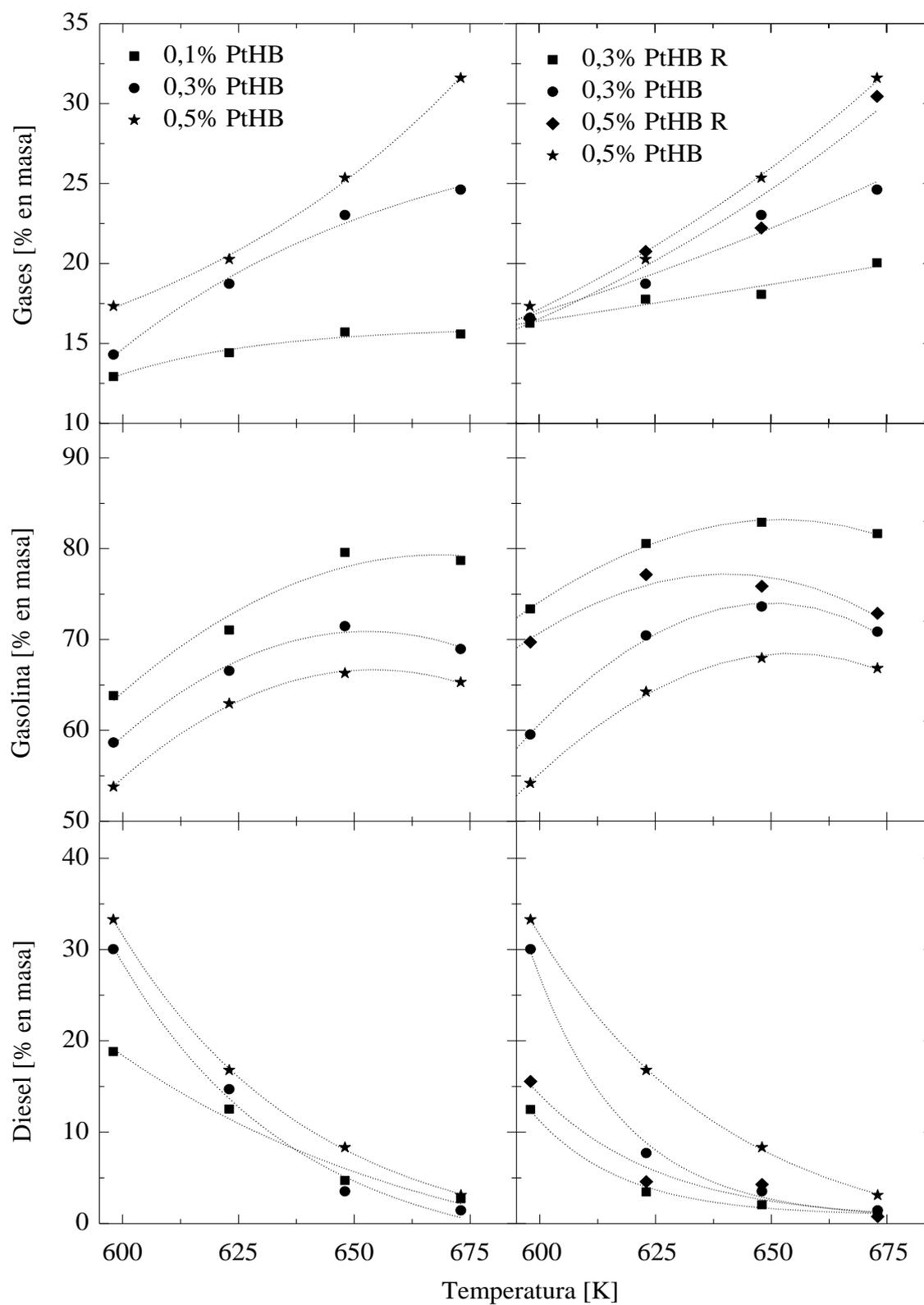


Figura 20: Evolución de las fracciones gaseosa, gasolina y diesel con la temperatura de reacción, para los distintos catalizadores empleados.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha estudiado el efecto de la carga de platino y del método de preparación en el comportamiento de catalizadores bifuncionales de platino soportados sobre zeolita HBeta en el hidrocraqueo de poliestireno en fase líquida. Del trabajo desarrollado, se pueden extraer las conclusiones que se señalan a continuación.

No se observan tendencias claras en las propiedades texturales de los catalizadores con el contenido metálico o el método de preparación, en las condiciones estudiadas. La acidez, y en particular los centros Brønsted, los más importantes para este proceso, y la acidez accesible, se observa que disminuyen con el aumento de la carga de platino y, a cargas semejantes, son menores en los catalizadores preparados por impregnación frente a intercambio iónico.

La comparación de los resultados de quimisorción de hidrógeno y TEM indican que, cuanto mayor es el contenido metálico más es la heterogeneidad de las partículas de platino. También aumenta la heterogeneidad en los catalizadores preparados por impregnación, con dispersiones bajas, en torno al 25%, frente al intercambio iónico.

Como era de esperar, un aumento de la carga de platino aumenta la velocidad de reacción, tanto para las reacciones de escisión aleatoria como de fin de cadena. El método de preparación afecta de forma diferente a ambos tipos de escisiones, lo que puede ser interesante a la hora de diseñar catalizadores: la impregnación favorece la escisión de fin de cadena frente a la escisión aleatoria, en comparación con el intercambio iónico.

Se ha podido comprobar que la selectividad hacia *lumps* no se ve afectada por el contenido metálico o el método de preparación de los catalizadores, aunque sí por la temperatura. Una temperatura de reacción elevada favorece la formación de parafinas e isoparafinas en detrimento de aromáticos y, sobre todo, nafténicos. Sin embargo, analizando el rendimiento hacia fracciones de distinto peso molecular, se observa que la fracción gasolinas se maximiza para contenidos bajos de platino y catalizadores preparados por impregnación frente a intercambio iónico. Analizando las selectividades en conjunto, y en relación con los resultados de caracterización, los resultados parecen apuntar a un enriquecimiento de platino en la superficie externa de los catalizadores preparados por impregnación, que es lo que se buscaba.

Se ha calculado la actividad específica, expresada como TOF, para los distintos catalizadores. Se puede concluir que la actividad específica aumenta para contenidos bajos de platino, lo que implica que se aprovecha mejor en el proceso. Combinando este resultado con la mejora en el rendimiento hacia la fracción gasolina sin modificarse la naturaleza de los componentes, el catalizador con un contenido en platino del 0,1% en masa resulta el más prometedor para esta aplicación, probablemente preparado por impregnación. Es importante señalar que la presencia de platino es necesaria para evitar elevados contenidos de aromáticos en el producto.

## 6. NOMENCLATURA

$A$	Coefficiente integrado de extinción molar corregido por el tamaño de partícula [cm· $\mu$ mol]
$C_{PyB}$	Concentración de piridina adsorbida sobre los centros Brønsted [mol·g <sup>-1</sup> ]
$C_{PyL}$	Concentración de piridina adsorbida sobre los centros Lewis [mol·g <sup>-1</sup> ]
$C_{PS}$	Concentración de poliestireno [mol·g <sup>-1</sup> ]
$C_{PS0}$	Concentración inicial de poliestireno [mol·g <sup>-1</sup> ]
$d_{meso}$	Diámetro de los mesoporos del soporte catalítico [nm]
$d_{micro}$	Diámetro de los microporos del soporte catalítico. [nm]
$d_{Pt}$	Diámetro de partícula metálica de platino [nm]
$E_a$	Energía de activación [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
$IA_B$	Intensidad del haz correspondiente a la longitud de onda de Brønsted [cm <sup>-1</sup> ]
$IA_L$	Intensidad del haz correspondiente a la longitud de onda de Lewis [cm <sup>-1</sup> ]
$k_r$	Constante cinética de las reacciones de escisión aleatoria [mol <sup>-1</sup> ·g·min <sup>-1</sup> ]
$k_s$	Constante cinética de las reacciones de escisión de fin de cadena [min <sup>-1</sup> ]
$M_n$	Peso molecular medio en número del poliestireno [g·mol <sup>-1</sup> ]
$Mn_0$	Peso molecular medio en número inicial del poliestireno [g·mol <sup>-1</sup> ]
$N_s$	Número de átomos metálicos superficiales
$N_{tot}$	Número total de átomos metálicos
$P$	Presión [bar]
$M_W$	Peso molecular medio [g·mol <sup>-1</sup> ]
$R$	Radio de la pastilla introducida en FTIR [cm]
$r_r$	Velocidad de reacción correspondiente a las reacciones de escisión aleatoria [mol·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]
$r_s$	Velocidad de reacción correspondiente a las reacciones de escisión de fin de cadena [mol·l <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]
$S_{AcDTBPy}$	Centros ácidos interaccionando con la 2,6-di- <i>terc</i> -butilpiridina
$S_{BET}$	Superficie específica de los soportes catalíticos. [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]

$S_{DTBPy}$	Superficie ocupada por la 2,6-di- <i>terc</i> -butilpiridina [ $\mu\text{mol}_{DTBPy}$ ]
$S_{meso}$	Superficie mesoporosa de los soportes catalíticos [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$S_{micro}$	Superficie microporosa de los soportes catalíticos [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$S_{Py}$	Superficie de la piridina adsorbida [ $\mu\text{mol}_{Py}$ ]
$T$	Temperatura [K]
$t$	Tiempo [min]
$V_{micro}$	Volumen total de microporos del soporte [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$V_{Total}$	Volumen total del soporte [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$W$	Peso de la pastilla empleada en FTIR [mg]
$X$	Conversión

#### Abreviaturas

A	Aromáticos
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
DTBPy	2,6-di- <i>terc</i> -butilpiridina
FTIR	Espectroscopía de infrarrojos de transformada de Fourier
GC-FID	Cromatografía de gases con detector de ionización de llama
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HB	HBeta
I	Isoparafinas
N	Naftenos
O	Olefinas
P	Parafinas
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno

Pt	Platino
PUR	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
Py	Piridina
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TOF	Turn-over frequency
TPD	Desorción a temperatura programada
XRF	Fluorescencia de rayos X

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Aguado, J., Serrano, D.P., Escola, J.M., 2004. Fuels from Waste Plastics by Thermal and Catalytic Processes: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47, 7982-7992.

Al-Fatesh, A.S.A., Fakeeha, A.H., 2012. Effects of Calcination and Activation Temperature on Dry Reforming Catalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*. 16, 55-61.

APME (Association of Plastics Manufacturers of Europe), 2013. Plastics - the facts 2012- An analysis of European Plastics Production, Demand and Recovery for 2012. <http://plasticseurope.org>. (15/05/14)

Arandes, J.M, Ereña, J., Azkoiti, M.J., Olazar, M., Bilbao, J., 2003. Thermal Recycling of Polystyrene and Polystyrene-butadiene Dissolved in a Light Cycle Oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 70, 747-760.

Berenguer M.D., 2008. Craqueo Catalítico de Polímeros, Estudio de Distintos Sistemas Polímero/Catalizador. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.

Chatterjee, A., 2010. Structure Property Correlations for Nanoporous Materials. Taylor and Francis Group.

Corma, A., 2003. State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts. *Journal of Catalysis*. 216, 298-312.

Corma, A., Fornés, V., Forni, L., Márquez, F., Martínez-Triguero, J., Moscotti, D., 1998. 2,6-Di-Tert-Butyl-Pyridine as a Probe Molecule to Measure External Acidity of Zeolites. *Journal of Catalysis*. 179, 451-458.

De Graaf, J., van Dillen, J., de Jong K.P., Koningberber, D.C., 2001 Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution: Characterization by Hydrogen Chemisorption TEM, EXAFS Spectroscopy, and Particle Modeling. *Journal of Catalysis*. 203, 307-321.

Ding, W., Liang, J., Anderson, L.L, 1997. Hydrocracking and Hydroisomerization of High-density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica-Alumina-Supported Ni and Ni-Mo Sulfides. *Energy & Fuels*. 11, 1219-1224.

Directiva 2008/98/EC del Parlamento Europeo de la Reunión del 19 de Noviembre de 2008 de residuos. Official Journal of the European Union. 312, 3-30. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0030:en:PDF>. (10-06-14)

Dos Santos, E.R.F., Barbosa, A.S., Leite, R.C.N., Rodrigues, M.G.F., 2012. Síntesis y Caracterización de catalizadores Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 3, 35-45.

Emeis, C.A., 1993. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*. 141, 347-354.

European Commission, 2010. Being Wise with Waste: the EU's Approach to Waste Management, <http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/WASTE%20BROCHURE.pdf>. (25-05-14).

Fuentes Ordóñez, E.G., Salbidegoitia, J.A., Ayastuy, J.L., Gutiérrez-Ortiz, M.A., González-Marcos, M.P., González-Velasco, J.R., 2014. High External Surface Pt/Zeolite Catalysts for Improving Polystyrene Hydrocracking. *Catalysis Today*. 227, 163-170

Fuentes-Ordóñez, E.G., Salbidegoitia, J.A., González-Marcos, M.P. González-Velasco, J.R., 2013. Transport Phenomena in Catalytic Hydrocracking of Polystyrene in Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52, 14798-14807.

Gallezot, P., Alarcón-Díaz, A., Dalmon, J.A., Renouprez, A.J., Imelik, B., 1975. Location and Dispersion of Platinum in PtY Zeolites. *Journal of Catalysis*. 39, 334-349.

Garforth, A.A., Ali, S., Hernández-Martínez, J., Akah, A., 2004. Feedstock Recycling of Polymer Wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 8, 419-425.

Henry, R., Tayakout-Fayolle, M., Afanasiev, P., Lorentz, C., Lapisardi, G., Pirngruber, G., 2014. Vacuum gas oil hydrocracking performance of bifunctional Mo/Y zeolite catalysts in a semi-batch reactor. *Catalysis Today*. 220-222, 159-167.

Huang, K., Tang, L., Zhu, Z., Ying, W., 2006. Continuous Distribution Kinetics for Degradation of Polystyrene in Sub- and Supercritical Toluene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 76, 186-190.

Iñarra, B., 2006. Procedimiento para la Evaluación Industrial de Catalizadores Bimetálicos de Reformado de Nafta. Tesis Doctoral. UPV/EHU.

Karagöz, S., Karayildirim, T., Uçar, S., Yuksel, M., Yanik, J., 2003. Liquefaction of Municipal Waste Plastics in VGO over Acidic and Non-acidic Catalysts *Fuel*. 82, 415-423.

Kim, J., Yoon, J., Park, D., 2002. Catalytic Recycling of the Mixture of Polypropylene and Polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*. 76, 61-67.

Lekhal, A., Khinast, J.G., Glasser, B.J., 2001. Predicting the Effect of Drying on Supported Coimpregnation Catalysis. *General Research*. 40, 3989-3999.

Lekhal, A., Khinast, J.G., Glasser, B.J., 2004. Influence of pH and Ionic Strength on the Metal Profile of Impregnation Catalysts. *Chemical Engineering Science*. 59, 1063-1077.

Liu, X., Khinast, J.G., Glasser, B.J., 2008. A Parametric Investigation of Impregnation and Drying of Supported Catalysts. *Chemical Engineering Science*. 63, 4517-4530.

Martínez, C., Corma, A., 2011. Inorganic Molecular Sieves: Preparation, Modification and Industrial Application in Catalytic Processes. *Coordination Chemistry Reviews*. 255, 1558-1580.

Mosio-Mosiewski, J., Warzala, M., Morawski, I., Dobrzanski, Y., 2007. High-Pressure Catalytic and Thermal Cracking of Polyethylene. *Fuel Processing Technology*. 88, 359-364.

- Nnamso, S.A., Gobin, K., Manos, G., 2005. Catalytic Degradation of Plastic Waste to Liquid Fuel over Commercial Cracking Catalysts. Effect of Polymer to Catalyst Ratio/Acidity Content. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 235, 67–73.
- Pinto, F., Costa, P., Gulyurhu, I., Cabrite, J., 1999. Pyrolysis of Plastic Wastes: 2. Effect of Catalyst on Product Yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 51, 57-71.
- Siddiqui, M.N., Redhwi, H.H., 2009. Catalytic Coprocessing of Waste Plastics and Petroleum Residue into Liquid Fuel Oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86, 141-147.
- Spivey J. J., 1999. *Catalysis*, Volume 14. Royal Society of Chemistry.
- Treacy, M.M.J., Newsam, J.M., 1988. Two New Three–Dimensional Twelve–Ring Zeolite Frameworks of which Zeolite Beta is a Disordered Intergrowth. *Nature*. 332, 249-251.
- Uçar, S., Karagöz, S., Karayildirim T., Yanik J., 2002 Conversion of Polymers to Fuels in a Refinery Stream. *Polymer Degradation and Stability*. 75, 161–171.
- Wadlinger, R.L., Kerr G.T., Rosinski, E.J., 1967. US Patent. 3,308-069.
- Zheng, S., 2002. Surface Modification of HZSM-5 Zeolites. Tesis Doctoral. Universität München.