



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

EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN  
DE NaOH EN LA DESILICACIÓN DE  
LA ZEOLITA HY EN CATALIZADORES  
Pt/HY PARA HIDROCRAQUEO DE  
POLIESTIRENO EN DISOLUCIÓN

---

**Alumna** *Zheng, Fangyuan*

**Fecha** *Junio 2014*

**Directora**

*M<sup>a</sup> Pilar González Marcos*

**Curso Académico**

*2013/14*

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. OBJETIVO.....	5
3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS EXPERIMENTALES .....	6
3.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR .....	6
3.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	7
3.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	10
3.4. TRATAMIENTO DE DATOS CINÉTICOS.....	11
4. RESULTADOS.....	13
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	13
4.2. HIDROCRAQUEO DE PS .....	22
5. CONCLUSIONES .....	32
6. NOMENCLATURA .....	33
6.1. VARIABLES.....	33
6.2. LETRAS GRIEGAS.....	34
6.3. ACRÓNIMOS .....	34
7. BIBLIOGRAFÍA.....	37

## 1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos son un material del siglo XXI que impulsan el desarrollo de innovaciones pioneras para satisfacer los principales retos de la sociedad. Los plásticos permiten innovar, mejorar la calidad de vida y favorecer la eficiencia de los recursos y la protección del clima. El estilo de vida actual no se podría concebir sin los plásticos, cuyo consumo determina el grado de desarrollo. Según APME (2013), en el año 2012 la producción mundial del plástico fue de 288 Mt y la producción en Europa fue de 57 Mt, lo que corresponde al 20,4 % de la producción mundial.

Existen distintos tipos de plásticos con una gran variedad de calidades y, de ellos, sólo 6 tipos representan en torno a un 80,2 % de la demanda de plástico europea: polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), politereftalato de etileno (PET) y poliuretano (PUR). Teniendo en cuenta la aplicación del plástico, el sector de empaquetamiento abarca un 39,4 % de la demanda total.

También se afirma que en ese mismo año se generó un total de 25,2 Mt de residuos plásticos, de los cuales un 26,3 % fue reciclado, un 35,6 % fue utilizado para recuperación energética en incineradoras, y el 38,1 % restante se destinó a vertederos. En total, el reciclaje y la recuperación energética de residuos plásticos post-consumo aumentó un 4,0 % y se redujo un 5,5 % de los plásticos en vertederos en 2012 con respecto al año anterior (APME, 2013).

Según la legislación de la Unión Europea, existe una estrategia de prioridades en la gestión de los materiales plásticos, donde primero se sitúa la minimización de su producción, seguida del reuso del plástico, a continuación el reciclado, después la valorización energética de los residuos y, por último, la deposición final en vertederos (European Commission, 2010).

Este proyecto se enfoca al reciclado del plástico de tipo poliestireno (PS). El poliestireno (PS) es un termoplástico obtenido en la polimerización del estireno. Estructuralmente, el estireno se puede considerar derivado del etileno por sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo fenilo. Al ser el estireno una olefina asimétrica, se puede polimerizar en diferentes estructuras espaciales. El estireno tiene gran capacidad de polimerización, por lo que debe almacenarse con inhibidores de polimerización (Scheirs, 2001).

Actualmente, con el aumento de la producción de plástico y la generación de residuos plásticos, se reduce el espacio en vertederos, se incrementa el coste del almacenamiento y se generan problemas medioambientales. La incineración tampoco es una solución adecuada, debido a los contaminantes gaseosos que se producen en la combustión, y el reciclado mecánico tiene limitaciones en el tratamiento de las mezclas de plásticos. Por estas razones, la valorización de residuos plásticos es el método que tiene mayores perspectivas de desarrollo futuro, pero actualmente se encuentra en fase de investigación y no está aplicado a escala industrial (Karagöz y cols., 2003; Nnamso y cols., 2005).

El objetivo de la valorización de residuos es degradar los residuos plásticos para obtener productos químicos o combustibles. Algunos artículos hablan sobre los procesos de valorización, centrándose en el tratamiento de plásticos poliolefinicos, PS o mezclas (Ding y cols., 1997; Kim y cols., 2002; Nnamso y cols., 2005; Siddiqui y Redhwi, 2009).

El proceso utilizado 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 se lleva a cabo en una atmósfera reductora, es decir, sin presencia de aire, a temperaturas de hasta 800°C. En el proceso de pirólisis, los residuos plásticos pueden convertirse en corrientes petroquímicas tales como nafta, hidrocarburos líquidos o parafínicos y gases. También existen los procesos pirolíticos de degradación catalítica, los cuales reducen los costes del proceso y aumentan la conversión de los residuos plásticos, disminuyendo la temperatura de reacción y aumentando la selectividad hacia productos más deseados (Aguado y cols., 2008). Sin embargo, la alta producción de compuestos aromáticos en estos dos procesos restringe el uso del producto como combustible y obliga que se requiera 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 ha sido estudiada al detalle. Dentro de estos procesos, el hidrocrqueo de residuos plásticos está prácticamente inexplorado, pero sugiere grandes perspectivas de futuro (Chattopadhyay y Madras, 2002; Garforth y cols., 2004; Mosio-Mosiewski y cols., 2007; Uçar y cols., 2002).

La pirólisis o el craqueo térmico han sido intensamente estudiados como fuente de producción de gasóleo. Sin embargo, la calidad de éste a menudo no cumple las especificaciones mínimas requeridas. La ausencia de hidrógeno durante el craqueo da lugar a un gasóleo que contiene unas fracciones de alto punto de ebullición y que pueden contener impurezas tales como azufre o cloro. Estos problemas pueden evitarse mediante la exposición de los residuos plásticos durante el craqueo a presiones en exceso de hidrógeno de 10 MPa (Aguado y Serrano, 1999).

El objetivo perseguido en este proyecto es la degradación catalítica en fase líquida de PS en una sola etapa para convertirlo en un producto con un mayor valor añadido. Para ello, se pretende buscar un proceso, como el hidrocrqueo, que aúna las ventajas del craqueo catalítico y de los tratamientos de hidrogenación (Martínez y Corma, 2011).

Además, el uso de catalizador e hidrógeno en el proceso de hidrocrqueo, puede disminuir la temperatura de operación respecto al craqueo térmico, y obtener productos de máximo interés, tal como la fracción de líquido con alto contenido de iso-parafinas y baja concentración de aromáticos y olefinas. Aparte de eso, elimina de la fracción líquida heteroátomos (nitrógeno y azufre) y trazas de metales, que están contenidos en los residuos plásticos (Bilitewski y cols., 1996).

Los catalizadores bifuncionales son los más utilizados en los procesos de degradación de plásticos. Este tipo de catalizadores duales está compuesto por centros activos ácidos y metálicos. En los centros metálicos se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación del polímero y los centros ácidos son los encargados de las reacciones de craqueo de la cadena (Iñarra, 2006; Serrano y cols., 2013).

Las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación del polímero se llevan a cabo por medio de un mecanismo de adsorción de la molécula en la superficie de los cristales metálicos. Los metales más usados para este tipo de reacciones son los metales nobles, como el platino y el paladio (Iñarra, 2006).

En cuanto al soporte catalítico, las zeolitas son aluminosilicatos de estructura cristalina y microporosa que se usan ampliamente como catalizadores heterogéneos en el campo de la refinería y petroquímica, debido a sus notables propiedades tales como: microporosidad uniforme, alta área superficial, estabilidad hidrotérmica y propiedades ácidas (Serrano y cols., 2013; Verboekend y Pérez-Ramírez, 2014; Silaghi y cols., 2014).

Estos 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, por el cual se comparte un par de electrones procedente de la molécula básica adsorbida. 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; Corma, 2003).

Sin embargo, los microporos de zeolitas están limitados entre 0,3 y 1 nm, lo que puede inducir limitaciones en la difusión o accesibilidad de los reactivos, y efectos de confinamiento resultantes en la formación de productos secundarios no deseados, cuando se emplean especialmente para procesar moléculas grandes en fase líquida (Silaghi y cols., 2014; Verboekend y Pérez-Ramírez, 2014; Serrano y cols., 2013).

Durante la última década, el desarrollo de la tecnología de la síntesis de zeolitas jerárquicas ha conseguido un gran éxito para disminuir las limitaciones estéricas y de difusión en zeolitas. El término zeolitas jerárquicas se refiere a los materiales zeolíticos que tienen una porosidad jerárquica con al menos dos niveles de tamaños de poro. Esto significa que dichos materiales poseen, además de los microporos zeolíticos típicos y uniformes, una porosidad secundaria que puede consistir en poros con diferentes tamaños (mesoporos o macroporos) aumentando sustancialmente su superficie externa. Esto conlleva una mejora de la accesibilidad, especialmente en el caso de las reacciones que tienen lugar con la participación de compuestos grandes. Aparte de eso, las zeolitas jerárquicas también mejoran la selectividad hacia los productos deseados, disminuyen la formación de coque y prolongan la vida útil del catalizador (Čejka y cols., 2012; Serrano y cols., 2013; Silaghi y cols., 2014; Verboekend y cols., 2012).

En la actualidad, hay dos estrategias principales para preparar las zeolitas jerárquicas: *template* o “de abajo hacia arriba”, y *non-template* o “de arriba hacia abajo”. Desde el punto de vista económico, el método *template* tiene bajas posibilidades de la industrialización, ya que generalmente requiere del uso de reactivos costosos y no disponibles comercialmente, como agentes inductores de mesoporos para la cristalización, y/o conduce a productos que no se separan fácilmente de la disolución madre, por ejemplo, nano-cristales (Silaghi y cols., 2014; Verboekend y Pérez-Ramírez, 2014; Verboekend y cols., 2012).

El método *non-template* se refiere a un tratamiento post-síntesis que se realiza a las zeolitas convencionales, por el proceso de desaluminización o desilicación, para crear mesoporos intracrystalinos. Este método requiere de una eliminación de átomos de la red de la zeolita. Se pueden eliminar tanto los átomos de silicio como los de aluminio de la red de la zeolita, para forzar la aparición de mesoporosidad. Además, las características de la mesoporosidad creada en la zeolita mediante este tratamiento depende del tipo de átomo (aluminio o silicio) que se elimine de la red (Serrano y cols., 2013; Silaghi y cols., 2014).

El proceso de desaluminización se realiza mediante un tratamiento con vapor a alta temperatura o mediante contacto con una disolución ácida, para eliminar aluminio de la red. El proceso de desilicación, por su parte, se realiza mediante contacto con una disolución

básica, para extraer el silicio de la red. En el tratamiento básico, se extrae preferentemente el silicio de la red de la zeolita, lo que da lugar a la creación de mesoporosidad debido a la disminución de la relación atómica Si/Al en la zeolita (Serrano y cols., 2013; Silaghi y cols., 2014).

## 2. OBJETIVO

El objetivo general de este proyecto es trabajar en la optimización de catalizadores bifuncionales de Pt/zeolitas para hidrocraqueo de poliestireno en fase líquida en una única etapa, en atmósfera de hidrógeno. Dado que el PS es una molécula polimérica, su elevado tamaño dificulta el acceso a los centros activos del catalizador, por lo que, tal como se ha demostrado en trabajos previos, una mejora del comportamiento catalítico requiere de un aumento de su superficie externa, la única que, en la práctica, está accesible al reactivo.

Como se ha comentado, el aumento de la superficie externa de un catalizador soportado sobre una zeolita se puede llevar a cabo mediante distintas técnicas. Previamente, se había trabajado estudiando zeolitas deslaminadas, tipo ferrierita, y zeolitas de tipo H-ZSM-5 con estructura jerárquica, con resultados significativamente mejorados, comparados con catalizadores soportados sobre zeolitas cristalinas microporosas de composición y estructura semejante, todos ellos bifuncionales, con platino como fase metálica.

En este trabajo, se plantea seguir la segunda estrategia, es decir, trabajar con un soporte zeolítico de estructura jerárquica, tomando como modelo la zeolita HY. Para producir la estructura jerárquica de poros, se ha optado eliminar parte del silicio de la red de la zeolita mediante un tratamiento con una disolución básica de NaOH. Se plantea como objetivo específico estudiar el efecto de la concentración de NaOH en el tratamiento de desilicación de una zeolita HY. Se trata de aumentar su superficie externa, para mejorar la accesibilidad el poliestireno a los centros activos. Finalmente, se estudiará el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores de platino soportados sobre estos nuevos soportes, con el fin de determinar la concentración de la disolución de NaOH que optimiza el comportamiento catalítico de los catalizadores bifuncionales en el proceso.

Como se trata de trabajar en el diseño de catalizadores, se han elegido unas condiciones experimentales que aseguran la ausencia de controles difusionales en el proceso, definidas en estudios previos.

### 3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS EXPERIMENTALES

#### 3.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Los soportes de cuatro catalizadores se prepararon a partir de la zeolita amónica NH<sub>4</sub>Y (CBV712) de la marca Zeolyst International, cuya relación Si/Al es de 6. El primero, que se ha nombrado como HYa, se obtuvo mediante la calcinación de NH<sub>4</sub>Y en atmósfera oxidante con una rampa de temperatura de 1 K min<sup>-1</sup> hasta 823 K. Los tres restantes fueron preparados con la misma zeolita amónica, con la diferencia de que se sometieron a un proceso de desilicación con distintas concentraciones (0,1 M, 0,2 M y 0,3 M) de una disolución de NaOH, manteniendo un mismo tiempo de contacto.

Se mezclaron 10 g de zeolita NH<sub>4</sub>Y por cada disolución de NaOH de 0,1 M, 0,2 M y 0,3 M, preparando varias suspensiones independientes. A cada suspensión se añadieron 10 g de TPAOH como agente orgánico director de poro (PDAs), ya que la presencia del ión tetrapropilamonio (TPA<sup>+</sup>) en la disolución alcalina puede proteger la estructura de la zeolita durante el tratamiento de desilicación (Verboekend y cols 2012; Verboekend y Pérez-Ramírez, 2014). La mezcla se calentó en una placa calefactora con agitador magnético a 338 K y con un tiempo de contacto para cada tratamiento de 0,5 horas. Después del tratamiento, la zeolita se filtró y se lavó con abundante agua desionizada a 343-353 K. Luego, se secó a 393 K durante 24 h. Después, se calcinó a una temperatura de 823 K durante 8 horas.

Se eligió la técnica de intercambio iónico propuesta por De Graaf y cols. (2001) para incorporar el metal (Pt), con alguna modificación. El contenido metálico nominal en estos cuatro catalizadores es el mismo, y es de un 0,5 % en peso. Se mezcló cada soporte obtenido del tratamiento de desilicación con un litro de agua ultrapura MilliQ y se aumentó la temperatura de la suspensión hasta 353 K en una placa calefactora con agitador magnético. Luego, se añadió la cantidad determinada de la sal de platino ([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, de la marca Alfa Aesar), y se mantuvo durante 24 h. Para que el intercambio iónico se realice únicamente con los cationes del platino, se mantiene el pH de la suspensión a 7 y se ajustó con nitrato de amonio (ácido) y con amoníaco (básico).

Una vez transcurrido el tiempo de contacto, el soporte se filtró y lavó con agua desmineralizada para eliminar los nitratos y los restos del precursor. Luego, se secó a 383 K durante 12 h. La activación del catalizador consiste en dos etapas. La primera es la calcinación en aire, que se realizó con una rampa de 1 K·min<sup>-1</sup> hasta 623 K, y finalmente se mantuvo dicha temperatura durante 3 horas. La segunda etapa es la reducción del catalizador, que se realiza en un lecho fijo a 723 K, con un flujo de 160 mL·min<sup>-1</sup> de 5 % de H<sub>2</sub> en argón. El programa de temperaturas utilizado fue una rampa de 1 K·min<sup>-1</sup> hasta alcanzar los 723 K, y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas.

Los catalizadores se nombraron como: Pt/HYa, Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3, donde el último número hace referencia a la concentración de NaOH (0,1 M, 0,2 M y 0,3 M, respectivamente) y la “h” se refiere al término en inglés *hierarchical* (jerárquica).

### 3.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores preparados se caracterizaron mediante diferentes técnicas, que se resumen a continuación.

- *Microscopía electrónica de barrido*

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió obtener imágenes de alta resolución de la estructura del soporte para el estudio de morfología y distribución de tamaño de partícula en los cristales de los materiales preparados. El análisis se llevó a cabo en un equipo Schottky (JEOL JSM-7000F) con una resolución de 20 kV.

- *Difracción de rayos X*

La identificación de las fases cristalinas y la determinación del grado de cristalinidad de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X (XRD). En este análisis se usa el difractómetro modelo X'PERT-MPD de la casa Philips, con geometría Bragg-Bretano, equipado con anticátodo de cobre y monocromador secundario modelo PW3373/00 LFF DK 127227 trabajando a 40 kV y 40 mA. Los difactogramas se recogieron en un intervalo angular comprendido entre 0 y 60° en 2θ.

- *Fluorescencia de rayos X*

La cantidad de sílice y aluminio presente en los catalizadores empleados se determinó por fluorescencia de rayos X (XRF) con método cuantitativo. Para determinar la cantidad de platino se utilizó la misma técnica, pero 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).

- *Isotermas de adsorción de nitrógeno*

Las propiedades texturales se han determinado a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura de 77 K, mediante un método volumétrico. El equipo utilizado es un Micromeritics modelo ASAP 2020. Se empleó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para calcular el área superficial específica, aplicando, en el intervalo de presiones relativas 0,05-0,25 de la rama de adsorción, la ecuación linealizada:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido medido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P<sub>0</sub> es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K, V<sub>m</sub> es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área superficial externa y la microporosidad de la muestra se determinaron por el método *t*-*plot*, aplicando la ecuación de Harkins-Jura para la estimación del espesor de la capa de gas adsorbido, *t*:

$$t = \left( \frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)} \right)^{1/2} \quad (2)$$

entre presiones relativas de la rama de adsorción entre 0,01 y 0,65. Para determinar el volumen y la distribución del tamaño de microporos se utilizó el método de Horvath-Kawazoe, con el modelo de poro original, en la rama de adsorción, para presiones relativas inferiores a 0,012. El volumen y la distribución de mesoporos se determinaron con el método BJH, aplicado a la rama de desorción entre presiones relativas de 0,97 a 0,14, y con la ecuación de Kelvin para el radio de poro:

$$r_p = -\frac{2\sigma V_{mol} \cos \theta}{RT \ln(P/P_0)} + t \quad (3)$$

donde  $r_p$  es el radio de poro,  $V_{mol}$  es el volumen molar de la fase condensada,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\theta$  es el ángulo de contacto líquido superficie y  $\sigma$  es la tensión superficial de líquido. El espesor  $t$  viene dado por la ecuación de Halsey:

$$t = 3,54[-5/\ln(P/P_0)]^{0,333} \quad (4)$$

El volumen total de poros se ha determinado a una presión relativa de 0,98.

- *Desorción de amoníaco a temperatura programada*

La acidez superficial de los catalizadores se ha medido por desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD), para cuantificar la fuerza ácida así como su distribución. La molécula sonda  $\text{NH}_3$  se adsorbe en los centros ácidos superficiales, y su fortaleza depende de su temperatura de desorción. Los ensayos se realizaron en un Micromeritics Autochem II con detector de conductividad térmica (TCD). La muestra es previamente reducida por un flujo del 5 % de  $\text{H}_2$  en argón y con una rampa de temperatura de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta 723 K y manteniendo esta temperatura durante 1 h. Después, se produce un cambio de flujo a He y se mantiene durante otra hora. La muestra se enfría a 373 K y se introducen pulsos de 0,25 mL de amoníaco. La molécula básica se adsorbe en los centros ácidos de la zeolita hasta saturar la muestra. La desorción a temperatura programada se lleva a cabo aplicando una rampa de temperatura de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  desde los 373 K hasta los 723 K.

- *Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier*

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se basa en las vibraciones moleculares al incidir un haz de luz infrarroja sobre la molécula básica adsorbida en los centros ácidos de la muestra. Esta técnica fue utilizada para dos estudios: determinar la evolución de los grupos estructurales Si-OH con el tratamiento de desilicación, y discernir entre los tipos de centros ácidos (Brønsted y Lewis) presentes en el soporte, cuantificando su concentración. Para ello, se utilizaron dos tipos de moléculas sonda: piridina (Py) y 2,6-di-*tert*-butil-piridina (DTBPy).

La molécula de Py penetra fácilmente en los microporos de la zeolita interactuando con los centros ácidos internos. Por ello, se empleó como molécula sonda para determinar los centros ácidos tanto en la superficie externa como en los poros internos de los catalizadores. Sin embargo, la DTBPy no penetra fácilmente a través dichos microporos y se considera que la

DTBPy solamente interactúa con los centros ácidos situados en la superficie externa de la zeolita.

El soporte de los catalizadores es una zeolita. La Py es básica, por lo que su molécula se adsorbe de diferentes maneras en los centros Brønsted y Lewis, formando  $\text{PyH}^+$  en el centro Brønsted y Py-L en el centro Lewis. Para calcular la concentración de piridina adsorbida en los centros Brønsted (B) y Lewis (L), se han utilizado los factores obtenidos por Emeis (1993) en cada ancho de banda característico en el espectro (B: 1540-1545 y L: 1445-1450):

$$C_{\text{Py(B)}} = \frac{1,88 \times IA_{(B)} \times R^2}{W} \quad (5)$$

$$C_{\text{Py(L)}} = \frac{1,42 \times IA_{(L)} \times R^2}{W} \quad (6)$$

donde  $C_{\text{Py(B)}}$  y  $C_{\text{Py(L)}}$  son las concentraciones de piridina adsorbidas en centros Brønsted y Lewis, respectivamente;  $IA_{(B)}$  e  $IA_{(L)}$  son las intensidades del haz en los centros Brønsted y Lewis, respectivamente,  $W$  es el peso de la pastilla y  $R$  es el radio de la pastilla.

La accesibilidad se calcula mediante las ecuaciones siguientes, derivadas del trabajo de Corma y cols. (1998):

$$S_{\text{DTBPy}}(\text{teórica}) = \frac{A \times S_{\text{Py}}(\text{problema}) \times S_{\text{DTBPy}}(\text{referencia})}{A \times S_{\text{Py}}(\text{referencia})} \quad (7)$$

$$\text{Accesibilidad} = \frac{S_{\text{DTBPy}}(\text{problema})}{S_{\text{DTBPy}}(\text{teórica})} \quad (8)$$

donde  $A$  representa el coeficiente integrado de extinción molar corregido por el tamaño de partícula (Emeis, 1993),  $S_{\text{Py}}$  es la cantidad de centros Brønsted, y  $S_{\text{DTBPy}}$  es el área en la banda  $3370 \text{ cm}^{-1}$  del espectro para DTBPy adsorbida.

Los ensayos de FTIR de DTBPy adsorbida sirvieron también para conocer los componentes estructurales de los catalizadores del proceso. Este experimento ha sido ampliamente estudiado por Holm y cols. (2009). Según estos autores, los picos del espectro de infrarrojo se asignan de la siguiente manera:  $3746 \text{ cm}^{-1}$ , grupos Si-OH localizados en la superficie externa de la zeolita;  $3728 \text{ cm}^{-1}$  y  $3692 \text{ cm}^{-1}$ , grupos Si-OH localizados en el interior de la zeolita y relacionados con los defectos estructurales; y  $3613 \text{ cm}^{-1}$ , centros ácidos Al-O(H)-Si.

Los espectros fueron obtenidos con un equipo Protegé 560 de la marca Nicolet. Todos los espectros se han recogido en el intervalo  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , promediando 100 medidas con una resolución de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

- *Isotermas de quimisorción de hidrógeno*

La dispersión metálica se entiende como la relación existente entre el número de átomos metálicos superficiales y el número total de átomos metálicos y se determina mediante las isotermas de adsorción obtenidas a partir de quimisorción de  $\text{H}_2$  sobre los centros metálicos. El análisis se realizó en un equipo Micromeritics ASAP 2020, a 298 K. La muestra se

desgasificó durante 16 h a 573 K y se redujo a continuación en flujo de H<sub>2</sub> a 723 K durante 4 h. Finalmente se evacuó el hidrógeno por un sistema de vacío durante 2 h y a la misma temperatura y se procedió al análisis.

### 3.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

El reactivo empleado fue PS virgen de alta densidad de la marca Sigma-Aldrich y peso molecular promedio ( $M_w$ ) es de 192000 g·mol<sup>-1</sup>. Se redujo el tamaño de partícula de plástico a 1 mm, para facilitar su disolución, mediante un molino centrífugo ultra ZM-200 de Retsch, refrigerado con nitrógeno líquido.

El disolvente utilizado para las reacciones es una mezcla comercial de *cis-/trans*-decahidronaftaleno (decalina) de la marca Sigma-Aldrich cuyas propiedades están representadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del disolvente utilizado en el proceso.

Disolvente	$M_w$ , g·mol <sup>-1</sup>	$T_{\text{ebullición}}$ , K	$T_{\text{crítica}}$ , K	$P_{\text{crítica}}$ , bar	molécula
Decalina (mezcla <i>cis</i> + <i>trans</i> )	406	458-468	687	32	

Las reacciones de hidrocraqueo se realizaron bajo diferentes condiciones en un reactor autoclave construido en acero inoxidable 316 de 300 mL. Se muestra en la Figura 1 un esquema del sistema experimental, que incluye un sistema de agitación, controladores de temperatura, presión y flujo para las entradas y salidas, y un condensador a la salida. La cantidad de PS empleada en las reacciones fue de 5 g, disuelto en 95 g de decalina, con 0,25 g de catalizador, con tamaño de partícula de 230 μm.

El proceso se llevó a cabo a una presión constante de 180 bar. Las temperaturas de reacción fueron 598, 623, 648 y 673 K, y cada reacción se mantuvo 40 min. Se mantuvo una agitación constante de 1800 rpm. En estas condiciones, el proceso tiene lugar en régimen cinético. Cuando terminó la reacción, se paró la agitación, la alimentación de H<sub>2</sub> y el flujo de calor al reactor. Luego, se despresurizó el reactor y se analizaron los productos gaseosos y se recogió la fracción líquida para el análisis posterior (Fuentes-Ordóñez y cols., 2014).

La fracción líquida de la reacción se analizó por cromatografía de permeación en gel (GPC) con medidor de índice de refracción de la marca Waters 2410. El GPC está equipado con dos columnas HR 1 y HR 4 dentro del horno y éste se encuentra a una temperatura de 308 K. La fase móvil usada es tetrahidrofurano (THF), con un caudal de 1 mL·min<sup>-1</sup> alimentado por una bomba Waters 515 HPLC. El volumen inyectado fue de 100 μL y la concentración de las muestras fue de 2,5 mg/mL. La conversión de la reacción se calcula mediante la concentración inicial ( $C_{PS0}$ ) y final ( $C_{PS}$ ) de PS, con la expresión siguiente:

$$X = 1 - \frac{C_{PS}}{C_{PS0}} \quad (9)$$

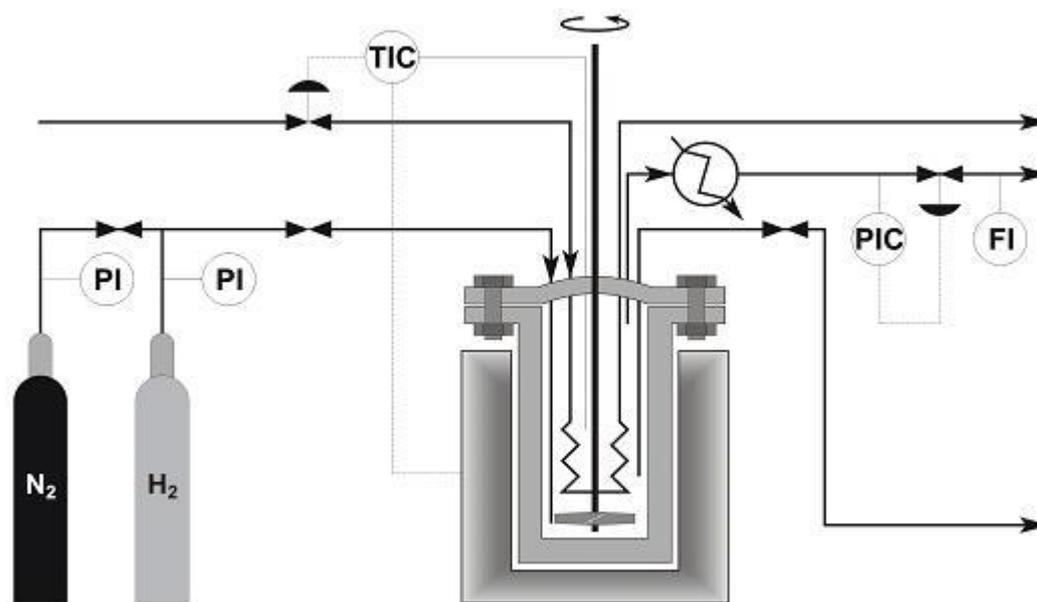


Figura 1. Esquema del sistema de hidrocraqueo.

### 3.4. TRATAMIENTO DE DATOS CINÉTICOS

El mecanismo de degradación de polímeros implica tres etapas: iniciación, propagación y terminación; que se pueden modelar siguiendo la disminución del peso molecular medio de las cadenas del polímero y el aumento de la conversión a productos de bajo peso molecular.

La etapa de iniciación implica reacciones de escisión aleatorias, que se producen en los centros ácidos y metálicos del catalizador: primero se deshidrogena la cadena polimérica en los centros metálicos, después se protona el doble enlace en un centro Brønsted, y finalmente, mediante reacciones de escisión beta, un ión carbonio terciario genera un ión carbonio secundario más pequeño y otra cadena con una nueva insaturación. Además, pueden producirse reacciones de escisión aleatoria de las cadenas debidas a imperfecciones del polímero, como en la degradación térmica, y la abstracción de un fenilo en los centros Brønsted seguida de ruptura de la cadena polimérica para dar lugar a radicales (Spivey, 1999).

La etapa de propagación se relaciona con reacciones de terminación por escisiones beta del ión carbonio, hasta que tienen lugar las reacciones de terminación. La reacción más probable es la hidrogenación de los radicales, que se produce en los centros metálicos.

En la bibliografía se describe la degradación de plásticos en disolución mediante un modelo cinético sencillo basado en estadística de distribución continua de pesos moleculares. Observando la evolución de pesos moleculares de polímero y su conversión, se pueden determinar los coeficientes cinéticos de los dos tipos de reacciones (escisión aleatoria y de fin de cadena) (Huang y cols., 2006), suponiendo que el peso molecular es una variable continua.

Operando y agrupando variables, se puede describir la cinética de escisión aleatoria de polímero mediante una expresión de primer orden:

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = k_r t \quad (10)$$

donde  $M_n$  es el peso molecular promedio (número) de polímero a tiempo de reacción  $t$ ,  $M_{n0}$  su valor inicial y  $k_r$  la constante cinética de escisión aleatoria. Para la cinética de escisión de fin de cadena se llega a la siguiente ecuación de primer orden:

$$-\ln(1-X) = k_s t \quad (11)$$

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

Representando evolución de  $M_n$  y de  $X$  frente al tiempo de reacción, se pueden obtener los coeficientes de velocidad  $k_r$  y  $k_s$  a partir de las pendientes de las rectas obtenidas.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La morfología de las zeolitas se determina mediante las imágenes de SEM que se muestran en la Figura 2. En las imágenes obtenidas se puede apreciar visualmente que la zeolita comercial HYa tiene un tamaño de cristal mayor que las zeolitas sometidas al tratamiento de desilicación. Además, las zeolitas tratadas tienen una superficie de cristal menos lisa que la original, debido al ataque de la NaOH sobre la superficie de la zeolita. A partir de las imágenes de la Figura 2, se pudo calcular el tamaño de cristal medio de los diferentes soportes que se muestra en la Tabla 2.

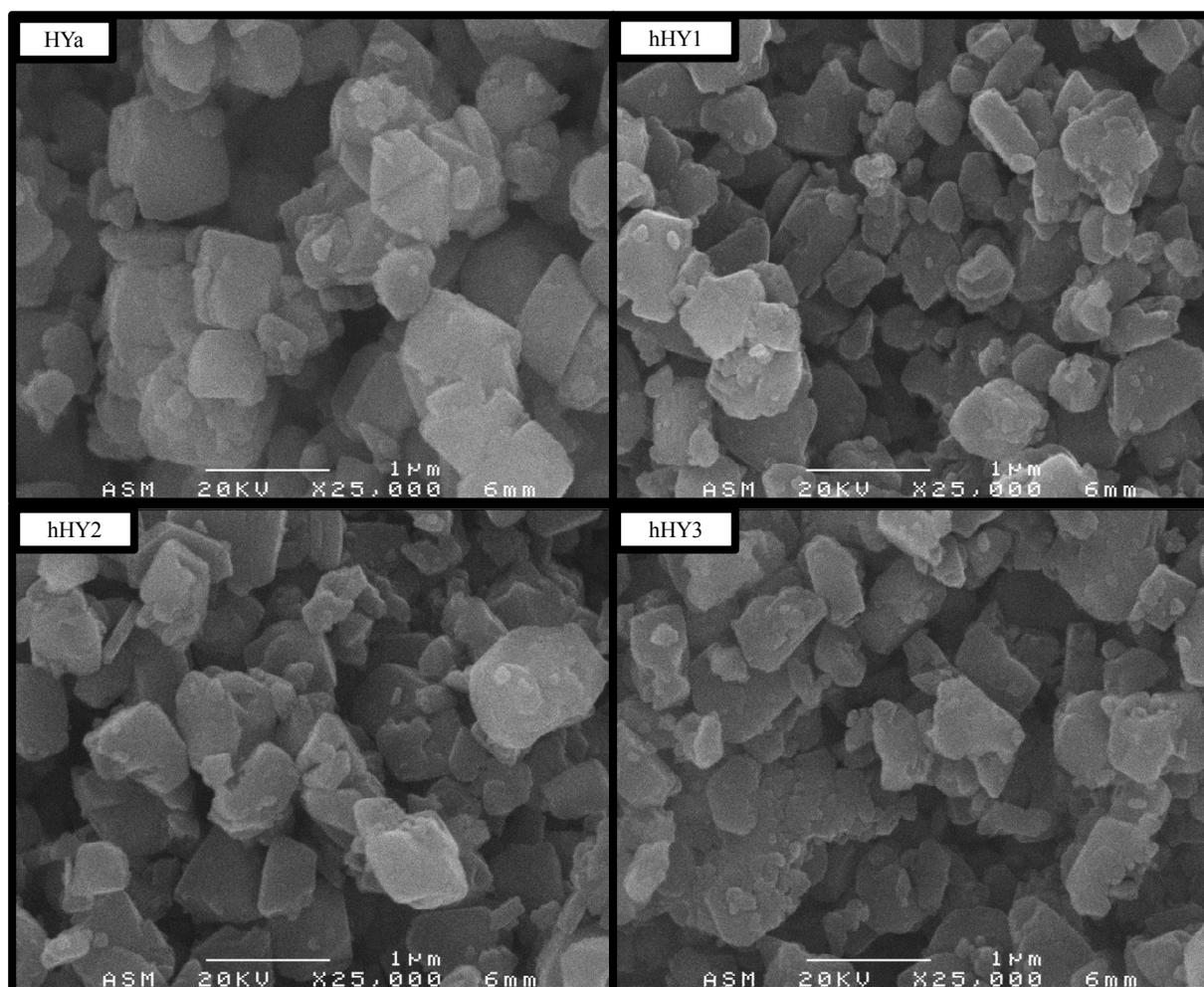


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido para los soportes estudiados.

El estudio de cristalinidad mediante XRD ayudó a determinar el efecto de desilicación sobre la estructura de la zeolita. Para calcular la cristalinidad relativa entre los catalizadores se integraron las áreas bajo los picos característicos de la zeolita ( $2\theta = 6,5^\circ, 16,1^\circ$ ) cuyos espectros se muestran en la Figura 3 (Akbar, 2010). Los resultados de cristalinidad relativa se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de cristal, cristalinidad relativa y relación sílice-alúmina de los soportes.

Soporte	Tamaño de cristal, nm	Cristalinidad relativa, %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HYa	751	100	15,1
hHY1	618	91	13,3
hHY2	561	93	12,8
hHY3	518	90	10,9

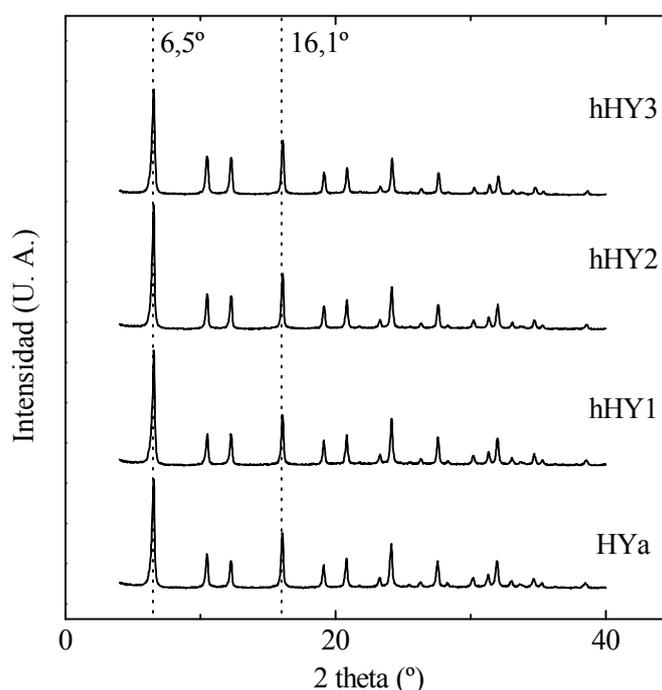


Figura 3. Espectro de difracción de rayos X para los catalizadores empleados en el proceso.

Se observa que el tratamiento de desilicación produce un descenso del tamaño de cristal a medida que aumenta la concentración de la disolución de NaOH. Se produce también un cierto descenso de cristalinidad, aunque las variaciones son poco significativas gracias a la presencia del agente director de poro (TPAOH), que protege la estructura de la zeolita. El catión TPA<sup>+</sup> forma una capa protectora en la superficie externa de la zeolita (Serrano y cols., 2013; Verboekend y cols., 2012, Verboekend y Pérez-Ramírez, 2014). Este resultado coincide con el de Mao y cols. (1994), que concluían que después de la eliminación de silicio de la red no se produce un cambio drástico en la estructura de las zeolitas NaY, NaX y ZSM-5 (Silaghi y cols., 2014).

Además, la cristalinidad de la zeolita que se ha sometido el tratamiento con 0,2 M de concentración de NaOH es ligeramente superior a la del resto de las zeolitas desilicadas. Esto coincide con la conclusión de Ogura y cols. (2001), que determinaron que la concentración

óptima de NaOH para tener mayor volumen de mesoporo con menor pérdida de cristalinidad es 0,2 M (Serrano y cols., 2013).

Mediante el análisis cuantitativo de XRF se determinaron las concentraciones de silicio y aluminio de los soportes utilizados. Los resultados de la relación sílice-alúmina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se resumen también en la Tabla 2. En dicha tabla se observa directamente una disminución de la relación sílice-alúmina con el aumento de NaOH en el tratamiento de desilicación, lo que confirma que el tratamiento efectuado elimina silicio de la red de la zeolita.

En la Tabla 3, se muestran los resultados de las propiedades textuales de cada catalizador. De ellos se concluye que el aumento de la concentración de NaOH del tratamiento conlleva un importante incremento tanto en la superficie mesoporosa como en la microporosa. Además, se produce un aumento en el volumen total y de microporos después del tratamiento y, por diferencia, también se puede observar un pequeño aumento del volumen de mesoporos. Todo esto significa que la eliminación del silicio genera una mayor mesoporosidad, aumentando así la superficie externa de la zeolita, como se buscaba. Al no existir pérdida relevante de cristalinidad, se puede decir que el silicio eliminado durante el tratamiento proviene preferentemente de defectos estructurales que habilitan una mayor superficie BET. Este resultado también demuestra el efecto de la agente director de poro (TPAOH) que preserva la microporosidad de la zeolita, al mismo tiempo que ajusta el desarrollo de la mesoporosidad durante la desilicación (Serrano y cols., 2013; Silaghi y cols., 2014).

Tabla 3. Características de los catalizadores utilizados en el proceso.

Catalizador	$S_{\text{BET}},$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{microporo}},$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{externa}},$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}},$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{microporo}},$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{\text{mesoporo}},$ nm	$d_{\text{microporo}},$ nm
Pt/HYa	571	454	117	0,40	0,22	6,9	0,64
Pt/hHY1	622	476	146	0,45	0,23	7,6	0,61
Pt/hHY2	660	504	156	0,48	0,25	5,5	0,61
Pt/hHY3	702	541	161	0,52	0,26	5,4	0,59

La Figura 4 muestra la distribución de tamaño de mesoporo para los diferentes catalizadores y de ella se concluye que la densidad de mesoporos aumenta con la concentración de NaOH. A pesar de que en los resultados de la Tabla 3 se puede apreciar una disminución del diámetro de mesoporo con la desilicación, ha aumentado también su densidad, incrementando así la superficie externa del catalizador.

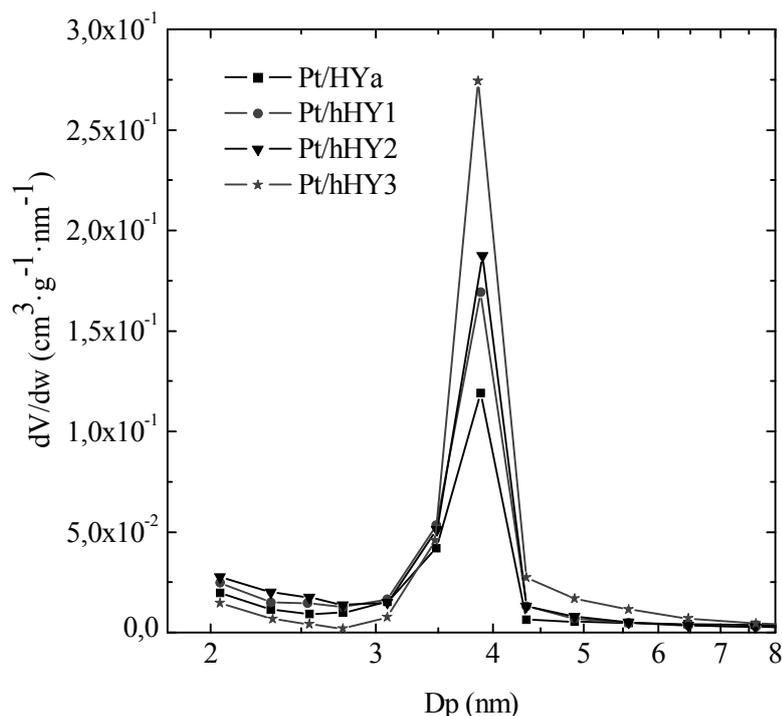


Figura 4. Distribución del tamaño de poro para los diferentes catalizadores.

A continuación se analizan los resultados del estudio de la evolución de los grupos OH (hidroxilo) estructurales con el tratamiento de desilicación. Los espectros obtenidos a partir de la adsorción de la molécula sonda DTBPy se muestran en la Figura 5. Se observa claramente un destacado aumento de la señal en el ancho de banda  $3746\text{ cm}^{-1}$  con el tratamiento de desilicación, que aumenta con la concentración de NaOH. Dicha banda coincide con el grupo silanol Si-OH que está situado en la superficie externa de la zeolita. Este resultado está de acuerdo con el descubrimiento de Holm y cols. (2009) de que en el tratamiento de desilicación se extraen selectivamente los silicios en los sitios con defectos estructurales de la zeolita (EFSI) (Silaghi y cols., 2014).

Se puede observar que con el tratamiento de desilicación no aparecen picos en  $3728$  y  $3692\text{ cm}^{-1}$ , donde se encuentran los defectos estructurales de red de la zeolita. Esto indica que el tratamiento de desilicación no afecta a la cristalinidad realmente, como se ha comentado en el resultado de XRD. Además, estas intensidades aparecerían cuando el tamaño de cristal es relativamente grande y, como se ha observado mediante las fotos de SEM, el tamaño de cristal se ha visto reducido con el tratamiento (Holm y cols., 2009).

Aparte de eso, se observa un pico en el ancho de banda de  $3663\text{ cm}^{-1}$ , coincidente con el grupo de Al-OH extra-red. Por lo tanto, se considera que durante la desilicación se forma Al de extra-red (Holm y cols., 2009).

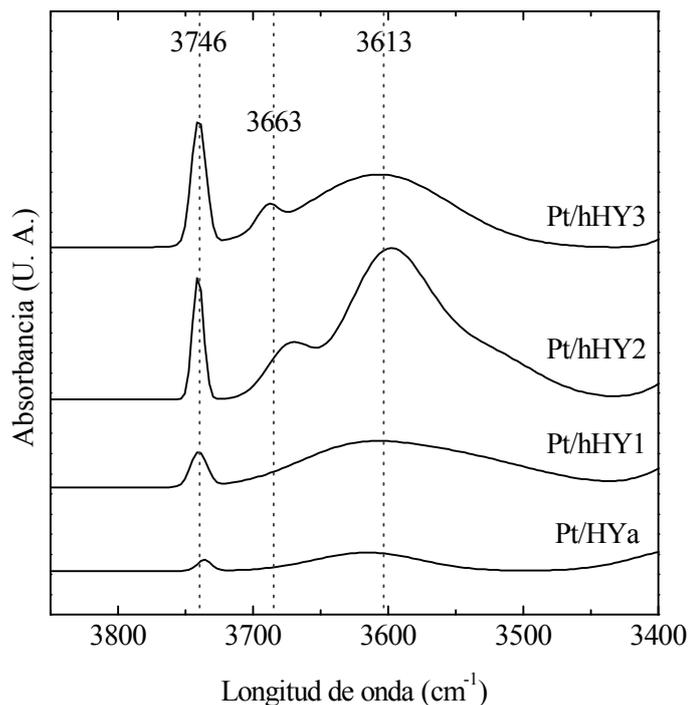


Figura 5. Espectros infrarrojos de DTBPy adsorbida en zona de vibración de grupo hidroxilo para los catalizadores preparados, a 423 K.

El perfil de desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada de los catalizadores empleados en este proceso se muestra en la Figura 6. Para calcular cuantitativamente la acidez total así como el tipo de fuerza ácida, se toman tres intervalos de temperatura de desorción: 423-553, 553-693 y 693-823 K, correspondientes a acidez débil, media y fuerte, respectivamente. El perfil de desorción de amoníaco con el tiempo y las curvas deconvolucionadas correspondientes a los tres tipos de fuerza ácida se muestran en la Figura 7.

Los resultados de tipo de fuerza ácida para cada catalizador se resumen en la Tabla 4. Se observa una clara disminución de la acidez fuerte y media que conlleva una pérdida de la acidez total durante el tratamiento. Este hecho demuestra que en el tratamiento de desilicación se eliminan tanto átomos silicio como de aluminio, los cuales dan propiedades ácidas a la zeolita. Además, se observa un incremento significativo en la acidez débil después del tratamiento de desilicación. Esto es debido a que primeramente se extrae silicio de extra-red, generando así aluminio de extra-red. Inevitablemente, también se extrae una parte de silicio de red, generando así más aluminio de extra-red (EFAL) (Serrano y cols., 2013, Silaghi y cols., 2014).

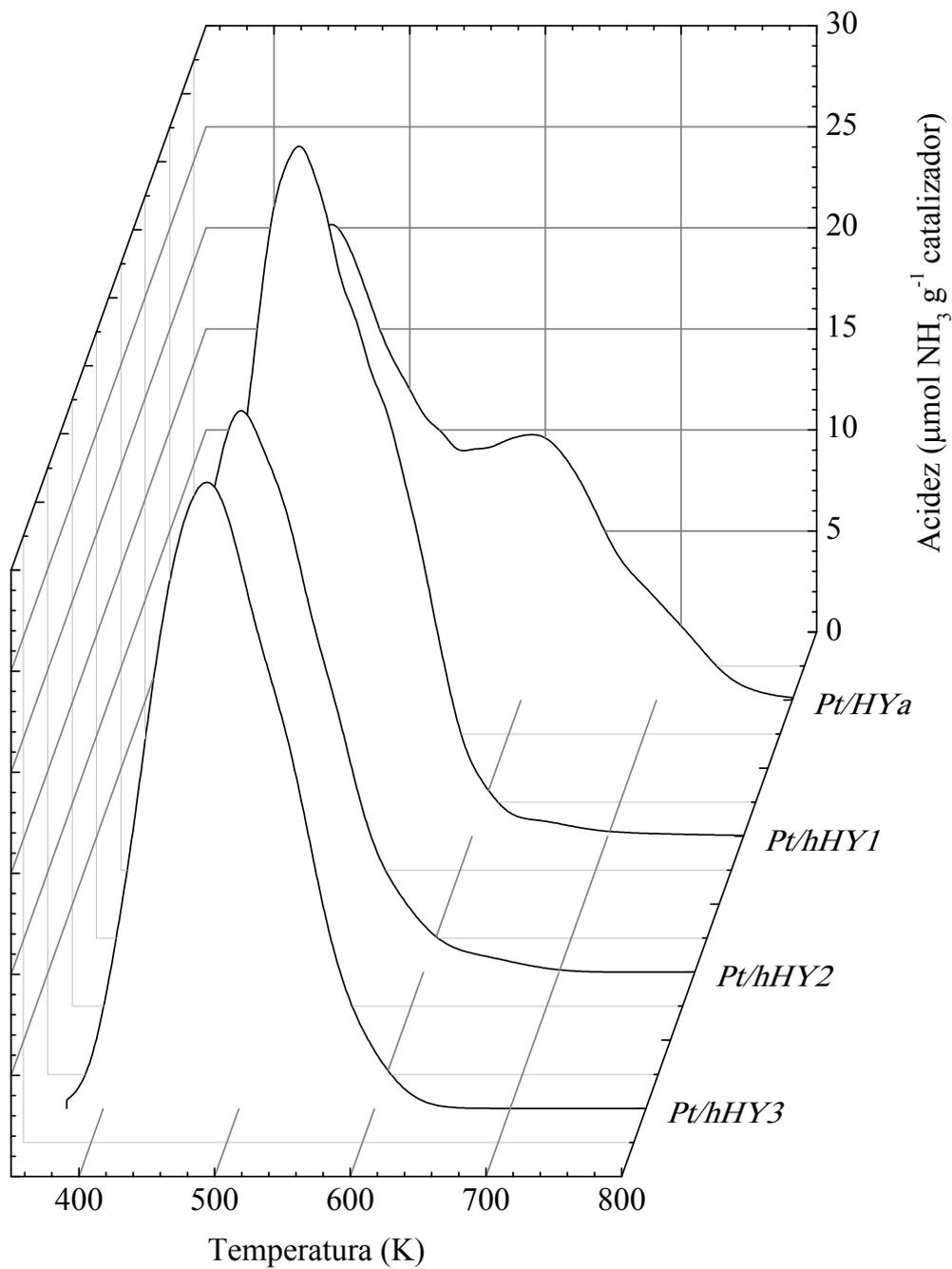


Figura 6. Perfiles de TPD de NH<sub>3</sub> de los catalizadores empleados en el proceso.

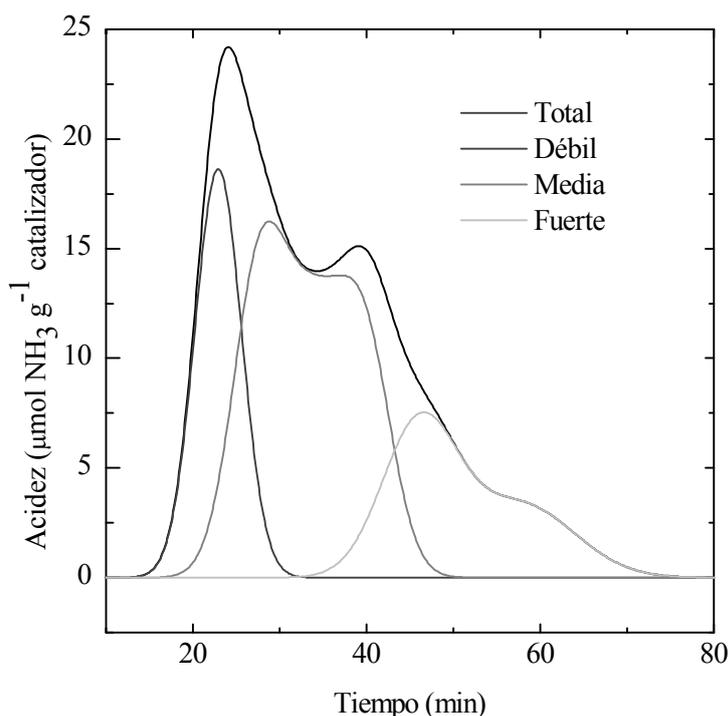


Figura 7. Evolución de la desorción de amoníaco del catalizador Pt/HYa frente al tiempo y deconvolución de tipo de fuerza ácida.

Tabla 4. Distribución de la acidez de los catalizadores empleados en el proceso.

Catalizador	Acidez, $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$			
	Total	Débil	Media	Fuerte
Pt/HYa	531	153	328	50
Pt/hHY1	496	279	177	41
Pt/hHY2	495	269	188	37
Pt/hHY3	460	259	166	35

Los espectros IR-DRIFT de piridina adsorbida a 423 K para los catalizadores se representan en la Figura 8, donde se pueden observar las señales características de los centros ácidos Brønsted y Lewis a su longitud de onda correspondiente. La concentración de los centros Brønsted y Lewis se calculó mediante la ecuación de Emeis y los resultados se muestran en la Tabla 5.

De acuerdo con la piridina adsorbida en FTIR, se observa que la cantidad de centros ácidos de Brønsted se mantuvo constante con el tratamiento de desilicación. Esto puede ser debido a que en condiciones básicas, la presencia del ion  $\text{OH}^-$  inhibe la hidrólisis de los centros

Brønsted. Otra posibilidad es que la presencia de  $\text{TPA}^+$  proteja la microporosidad de la zeolita, donde se encuentran los centros ácidos (Serrano y cols., 2013; Wang y cols., 2009).

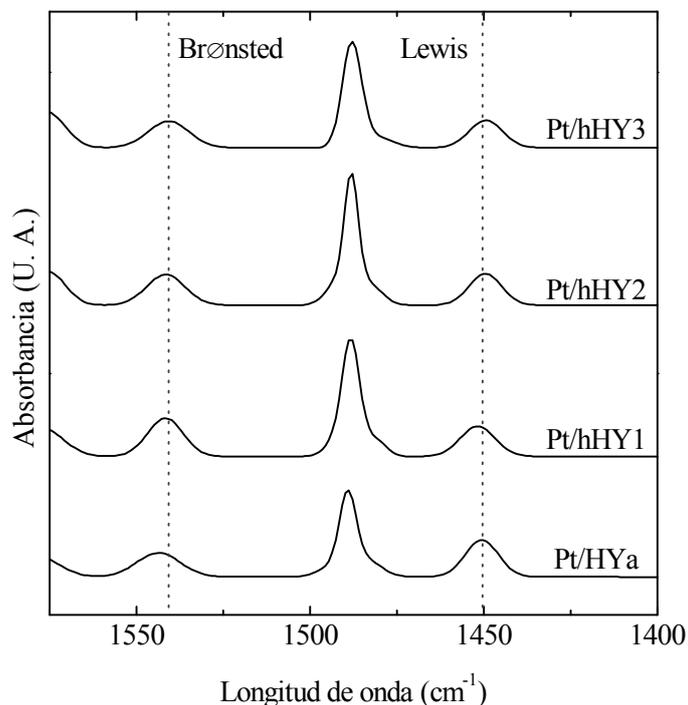


Figura 8. Espectros infrarrojos de piridina adsorbida en los centros ácidos para los catalizadores empleados en el proceso, a 423 K.

Tabla 5. Concentración de centros Brønsted y Lewis de los catalizadores a diferentes temperaturas.

Catalizador	Centros, $\mu\text{mol}_{\text{piridina}} \cdot \text{g}^{-1}$							
	423K		573K		723K		823K	
	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis
Pt/HYa	180	160	155	97	121	55	105	38
Pt/hHY1	216	123	209	64	196	38	101	23
Pt/hHY2	179	118	159	68	155	25	94	11
Pt/hHY3	176	113	168	80	127	23	81	13

En los espectros infrarrojos de DTBPy adsorbida se estudian tanto la accesibilidad como la estructura de red y extra-red de la zeolita después del tratamiento desilicación. La accesibilidad se considera como un parámetro para comparar diferentes zeolitas jerárquicas. (Serrano y cols., 2013). Se representan los espectros infrarrojos de la zona entre 3200 y 3500

$\text{cm}^{-1}$  a la temperatura de 423 K en la Figura 9. Se observa que el pico en la banda a  $3370 \text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada con el resultado de accesibilidad, aumenta con el tratamiento de desilicación.

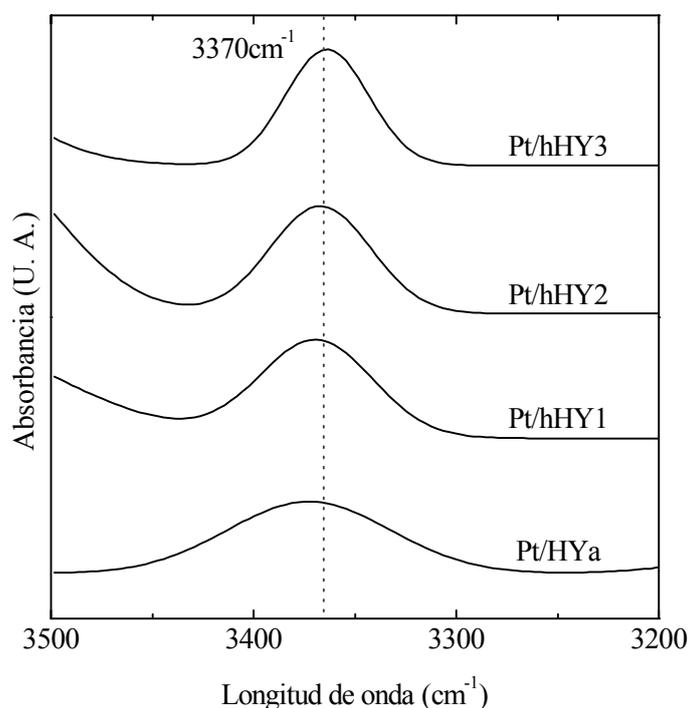


Figura 9. Espectros infrarrojos de DTBPy adsorbida en los centros ácidos para los catalizadores empleados en el proceso, a 423 K.

Para realizar los cálculos de acidez externa, se aplican las ecuaciones (7) y (8), tomando como accesibilidad 100 % (referencia) la del catalizador Pt/HYa. Los resultados se muestran en la Tabla 6. Se observa que el tratamiento de desilicación aumenta la accesibilidad del catalizador hasta un 14 %, comparando con el catalizador original. Además, se observa que a medida que aumenta la concentración de NaOH en el tratamiento de desilicación, la acidez externa aumenta ligeramente y, por lo tanto, la accesibilidad del catalizador (Serrano y cols., 2013).

Tabla 6. Resultados de accesibilidad de los catalizadores empleados en el proceso.

Catalizador	Accesibilidad, %
Pt/HYa	100
Pt/hHY1	103
Pt/hHY2	113
Pt/hHY3	114

En cuanto a la fase metálica, los resultados de caracterización obtenidos están recogidos en la Tabla 7. Entre ellos, se encuentra el valor del contenido metálico determinado semicuativativamente por FRX, junto el error estimado con respecto al nominal, y la dispersión y diámetro de partícula del Pt, medidas por quimisorción de H<sub>2</sub> a 298 K.

Se observa que el contenido metálico de las muestras es similar para todos los catalizadores, ya que el error es inferior al 20 % del valor nominal. Con respecto al tamaño de las partículas de platino, éstas difieren notablemente entre el catalizador original y los sometidos al tratamiento de desilicación. El diámetro de partícula en los catalizadores sometidos al tratamiento está en torno a 3 nm y no se observan diferencias significativas entre los catalizadores con soporte desilicado. Los cálculos de tamaño de Pt sugieren un diámetro de partícula lo suficientemente pequeño como para garantizar una buena dispersión metálica. El catalizador preparado sobre el soporte original, sin embargo, presenta valores de dispersión de Pt muy bajos.

Tabla 7. Propiedades de los catalizadores preparados relacionadas con la fase metálica.

Catalizador	Pt nominal, %	Pt (FRX), %	Error, %	Dispersión, %	d <sub>Pt</sub> , nm
Pt/HYa	0,50	0,40	20	6,6	16,3
Pt/hHY1	0,50	0,49	2	47,4	2,3
Pt/hHY2	0,50	0,50	0	27,2	4,0
Pt/hHY3	0,50	0,42	16	39,1	2,8

## 4.2. HIDROCRAQUEO DE PS

En este apartado se muestran los resultados de las reacciones de degradación de PS estudiadas. En la Figura 10 se representa la variación del M<sub>n</sub> y la conversión obtenida en la reacción de hidrocraqueo para los diferentes catalizadores a 648 K y 180 bar.

En la Figura 10 (a) se observa cómo el M<sub>n</sub> disminuye con el tiempo de reacción de escisión aleatoria. Se observa que los catalizadores jerárquicos (Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3) producen una mayor velocidad de escisión aleatoria que el catalizador original (Pt/HYa). La razón más relevante puede ser el aumento de la superficie externa de los catalizadores jerárquicos, que favorece la accesibilidad de moléculas de gran tamaño a los centros activos del catalizador mejorando así las reacciones de escisión aleatoria, aunque la mayor dispersión de platino también puede ser importante. Por otro lado, se observa que entre los catalizadores jerárquicos, Pt/hHY1 y Pt/hHY3 tienen un comportamiento similar. No se aprecia un incremento en la velocidad de escisión aleatoria con respecto a la concentración de NaOH utilizada en la desilicación.

En cuanto a la conversión con respecto al tiempo de reacción de escisión de fin de cadena, se puede observar en la Figura 10 (b). Como conclusión, el catalizador convencional (Pt/HYa) produce una conversión más lenta que los catalizadores jerárquicos (Pt/hHY1, Pt/hHY2 y

Pt/hHY3). También se puede concluir que el catalizador Pt/hHY2 es menos activo que los otros dos catalizadores jerárquicos. La explicación a este hecho puede ser que, según la caracterización obtenida de los catalizadores, aunque Pt/hHY1 tiene menor superficie externa entre los catalizadores jerárquicos, tiene mayor concentración de centros Brønsted que favorece la reacción de craqueo. Por otra parte, el catalizador Pt/hHY2 tiene mayor superficie que Pt/hHY1, pero tiene menor concentración de centros Brønsted. Sin embargo, aunque el catalizador Pt/hHY3 tiene la misma concentración de centros Brønsted que el catalizador Pt/hHY2, tiene una mayor superficie externa y por lo tanto mejora la accesibilidad. Además, el catalizador Pt/hHY2 presenta una dispersión de platino inferior.

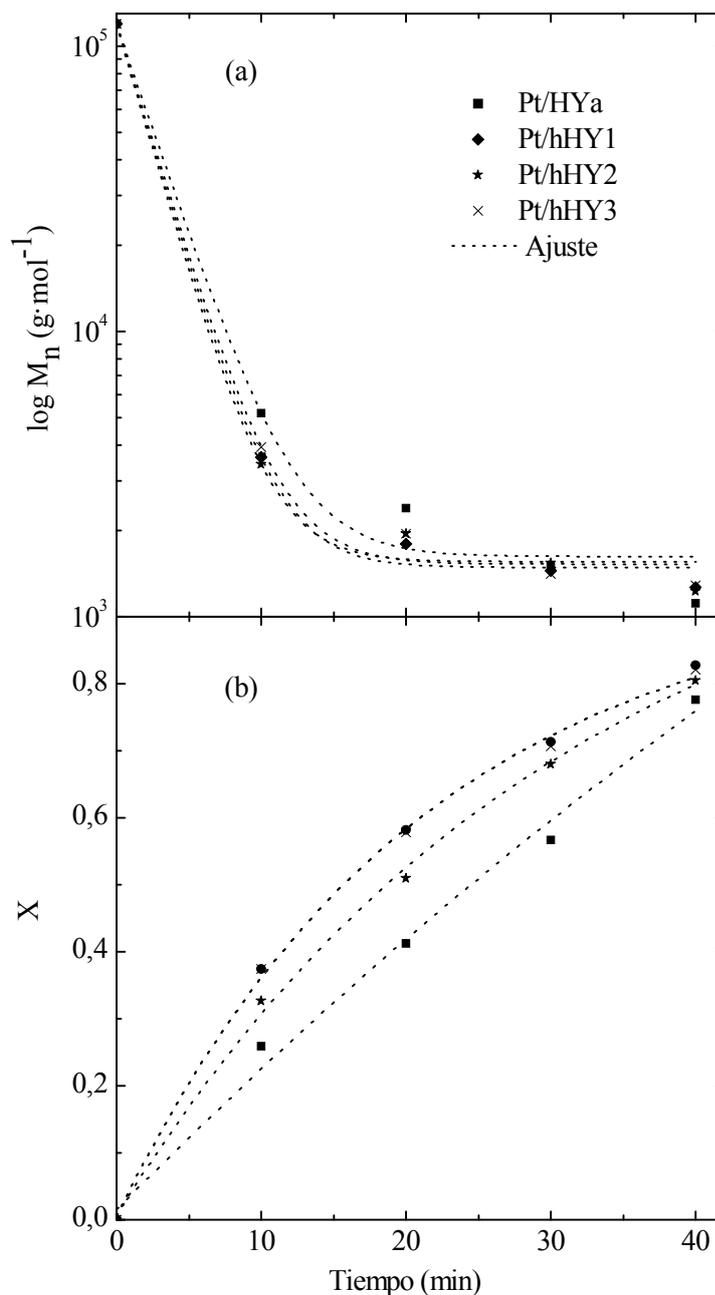


Figura 10. Evolución de  $M_n$  del polímero en la reacción de escisión aleatoria (a) y la conversión de la reacción de escisión de fin de cadena (b) a 648 K para el hidro craqueo de PS sobre Pt/HYa, Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3, a 180 bar de  $\text{H}_2$ .

- *Efecto de la temperatura en la degradación de PS*

En primer lugar, se estudió el efecto de temperatura en la reacción de hidrocrqueo de PS a 180 bar para el catalizador Pt/hHY3. Los resultados para todo el rango de temperaturas y a cada tiempo de muestreo se visualizan en la Figura 11. En ella se representa el ajuste de los datos experimentales mediante la ecuación (10), de escisión aleatoria, y la ecuación (11), de escisión de fin de cadena, del modelo cinético. Las líneas discontinuas coinciden con el ajuste de los datos de coeficientes de la ecuación de Arrhenius. Los valores de  $k_r$  y  $k_s$  son constantes cinéticas para las reacciones de escisión aleatoria (a) y de fin de cadena (b), respectivamente, y coinciden con las pendientes del ajuste.

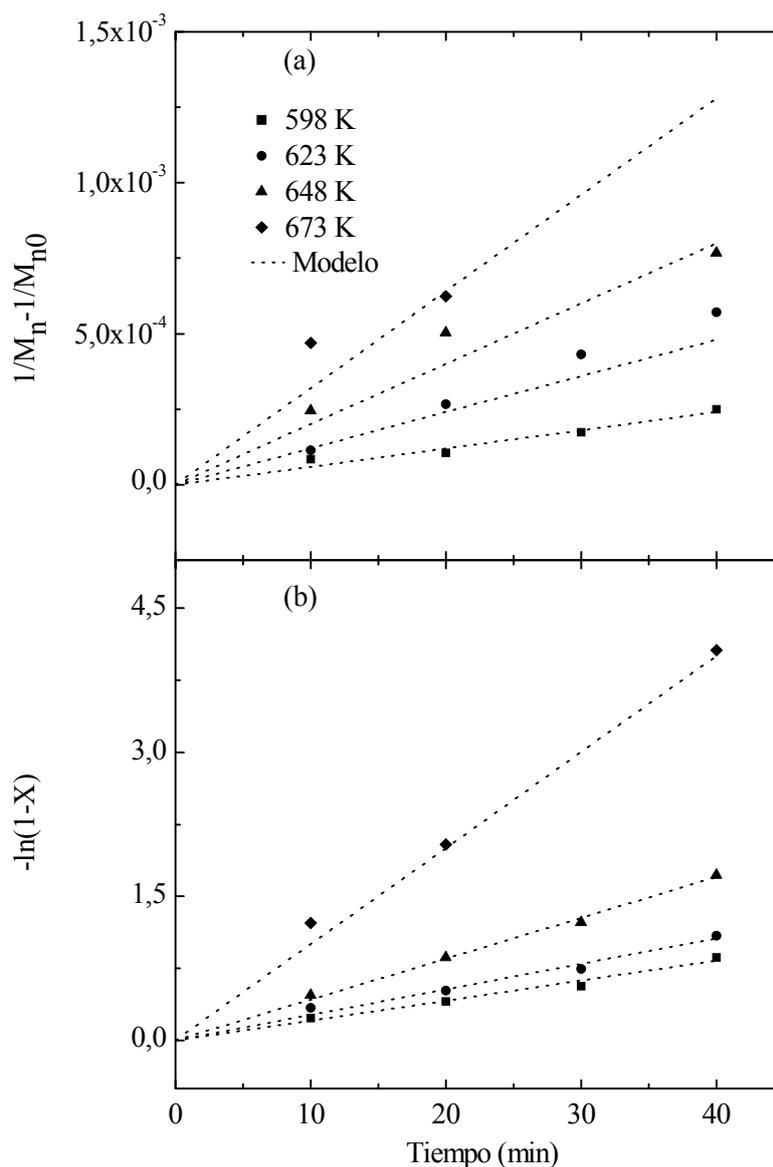


Figura 11. Ajuste cinético de las velocidades de escisión aleatoria (a) y de fin de cadena (b) a diferentes temperaturas (598, 623, 648 y 673 K), para el hidrocrqueo de PS sobre Pt/hHY3 a 180 bar de  $H_2$ .

En la Figura 11 se observa claramente que la pendiente de las rectas aumenta significativamente con la temperatura, es decir, a medida que aumenta la temperatura, aumenta la constante cinética tanto en la reacción de escisión aleatoria como en la reacción de escisión de fin de cadena. Como era de suponer, se concluye que el aumento de la temperatura favorece las reacciones de craqueo.

- *Efecto de la temperatura en la selectividad*

En segundo lugar se estudia el efecto de la temperatura en la selectividad de la reacción de hidrocrqueo de PS. En la Figura 12 se muestra la selectividad de la reacción con la temperatura (598, 623, 648 y 673 K), a 180 bar, para el catalizador Pt/hHY3. Se observa el efecto de la temperatura en la selectividad de productos de las reacciones de transformación de aromáticos y de degradación de PS. Cabe destacar que a mayor temperatura se obtiene un mayor número de productos parafinicos e isoparafinicos y menos productos aromáticos. Es decir, aumentando la temperatura las reacciones de hidrogenación se ven favorecidas, aumentando así la concentración de naftenos a partir de productos aromáticos. A su vez, las reacciones de craqueo y apertura de anillo también se ven favorecidas, aumentando la producción de parafinas e isoparafinas en detrimento de la concentración de naftenos.

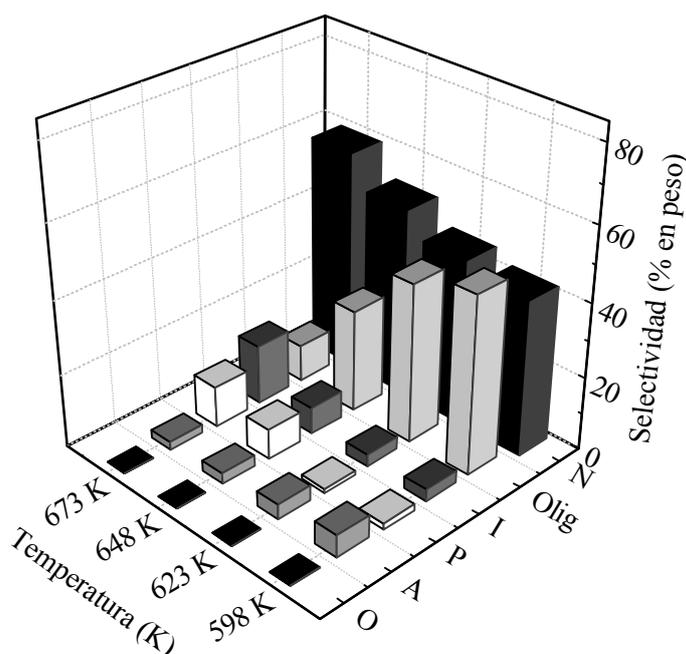


Figura 12. Efecto de la temperatura en la selectividad de la reacción a 180 bar de H<sub>2</sub>, sobre el catalizador Pt/hHY3 con respecto a los productos (O: Olefinas; A: Aromáticos; P: Parafinas; I: Isoparafinas; Olig: Oligómeros y N: Naftenos).

- *Efecto de la desilicación*

A continuación se estudia el efecto de la desilicación de la zeolita sobre el comportamiento del catalizador en la reacción de hidrocrqueo de PS. Para observar el efecto del tratamiento de desilicación en el proceso de hidrocrqueo se llevaron a cabo las reacciones con cada catalizador (Pt/HYa, Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3), a 180 bar y a diferentes temperaturas

(598, 623, 648 y 673 K). En la Figura 13 se muestra la velocidad inicial de la reacción de escisión aleatoria (a) y de escisión de fin de cadena (b), así como el ajuste (curvas discontinuas) con la temperatura mediante la ecuación Arrhenius. Los valores de las constantes cinéticas para las reacciones de escisión aleatoria ( $k_r$ ) y de fin de cadena ( $k_s$ ) se muestran en las Tablas 8 y 9, respectivamente. Los valores de la energía de activación calculados se encuentran en la Tabla 10.

Los valores de energías de activación son semejantes tanto para la reacción de escisión aleatoria como para la de fin de cadena, y tampoco se observan diferencias significativas entre los diferentes catalizadores. Presentan energías de activación ligeramente inferiores los catalizadores preparados sobre la zeolita sin desilicar y sobre el catalizador Pt/hHY2, que podrían relacionarse con la menor dispersión metálica de estas muestras. Este comportamiento se observa más claramente en la Figura 13.

Tabla 8. Constantes cinéticas para la reacción de escisión aleatoria a diferentes temperaturas, para los catalizadores preparados.

Catalizador	$k_r, \text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$			
	598 K	623 K	648 K	673 K
Pt/HYa	$5,0\cdot 10^{-6}$	$9,0\cdot 10^{-6}$	$2,0\cdot 10^{-5}$	$3,2\cdot 10^{-5}$
Pt/hHY1	$4,0\cdot 10^{-6}$	$1,0\cdot 10^{-5}$	$2,0\cdot 10^{-5}$	$3,0\cdot 10^{-5}$
Pt/hHY2	$6,0\cdot 10^{-6}$	$1,0\cdot 10^{-5}$	$2,2\cdot 10^{-5}$	$3,5\cdot 10^{-5}$
Pt/hHY3	$6,0\cdot 10^{-6}$	$1,0\cdot 10^{-5}$	$2,5\cdot 10^{-5}$	$5,0\cdot 10^{-5}$

Tabla 9. Constantes cinéticas para la reacción de escisión de fin de cadena a diferentes temperaturas, para los catalizadores preparados.

Catalizador	$k_s, \text{min}^{-1}$			
	598 K	623 K	648 K	673 K
Pt/HYa	$1,63\cdot 10^{-2}$	$1,98\cdot 10^{-2}$	$3,28\cdot 10^{-2}$	$6,00\cdot 10^{-2}$
Pt/hHY1	$1,44\cdot 10^{-2}$	$2,52\cdot 10^{-2}$	$4,33\cdot 10^{-2}$	$1,02\cdot 10^{-1}$
Pt/hHY2	$1,81\cdot 10^{-2}$	$2,49\cdot 10^{-2}$	$3,93\cdot 10^{-2}$	$6,96\cdot 10^{-2}$
Pt/hHY3	$2,07\cdot 10^{-2}$	$2,65\cdot 10^{-2}$	$4,25\cdot 10^{-2}$	$1,00\cdot 10^{-1}$

Tabla 10. Parámetros cinéticos para el modelo de degradación de PS, para los diferentes catalizadores preparados.

Catalizador	Escisión de Fin de Cadena	Escisión Aleatoria
	Energía de Activación, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Energía de Activación, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Pt/HYa	60	76
Pt/hHY1	83	97
Pt/hHY2	60	70
Pt/hHY3	71	94

En primer lugar, se observa claramente en la Figura 13 que los catalizadores jerárquicos (Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3) tienen mayor velocidad de degradación de PS tanto en la reacción de escisión aleatoria (a) como de fin de cadena (b), que el catalizador original (Pt/HYa). La degradación catalítica de PS involucra controles difusionales, debido al tamaño de las moléculas de polímero respecto al tamaño de poros de las zeolitas. Es decir, las moléculas de PS entran solamente en los mesoporos, donde se llevan a cabo las reacciones de hidrocraqueo. Por lo tanto, se considera que la mejor actividad catalítica observada con las zeolitas desilicadas está relacionada con el incremento de la superficie externa, sumado a una mayor densidad de mesoporo, que significa una mayor accesibilidad a los centros activos ácidos y metálicos por parte del PS.

Por otro lado, se observa que entre los catalizadores soportados sobre zeolitas jerárquicas, el orden de actividad es: Pt/hHY3 > Pt/hHY1 > Pt/hHY2. Para explicar esta tendencia hay que tener en cuenta las caracterizaciones de cada catalizador. En principio, estos tres catalizadores tienen mayor superficie externa que la zeolita HYa debido el tratamiento de desilicación. Por otro lado, aunque Pt/hHY1 tiene menor superficie externa que Pt/hHY2, presenta mayor concentración de los centros Brønsted, donde ocurre la reacción de craqueo. Pt/hHY3, por su parte, tiene la misma concentración de centros Brønsted que Pt/hHY2, pero mayor superficie externa y mayor accesibilidad. Esos factores pueden justificar el orden de actividad catalítica observado.

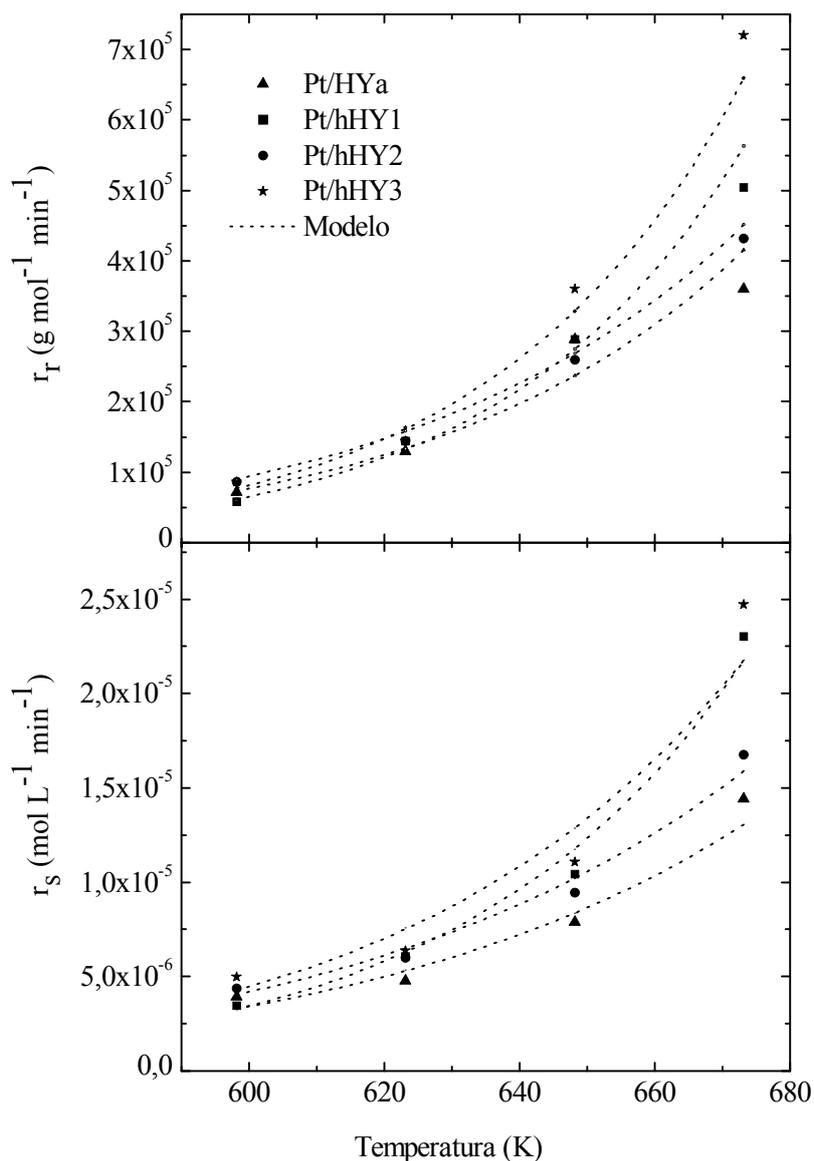


Figura 13. Evolución de las velocidades iniciales,  $r_r$  (a) y  $r_s$  (b), con la temperatura (598, 623, 648 y 673 K) en la degradación de PS sobre Pt/HYa, Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3, a 180 bar de  $\text{H}_2$ .

Para comparar la selectividad de los catalizadores, se ha representado la distribución de productos obtenidos en la reacción de hidrocrqueo entre los diferentes catalizadores a 673 K y 180 bar en la Figura 14.

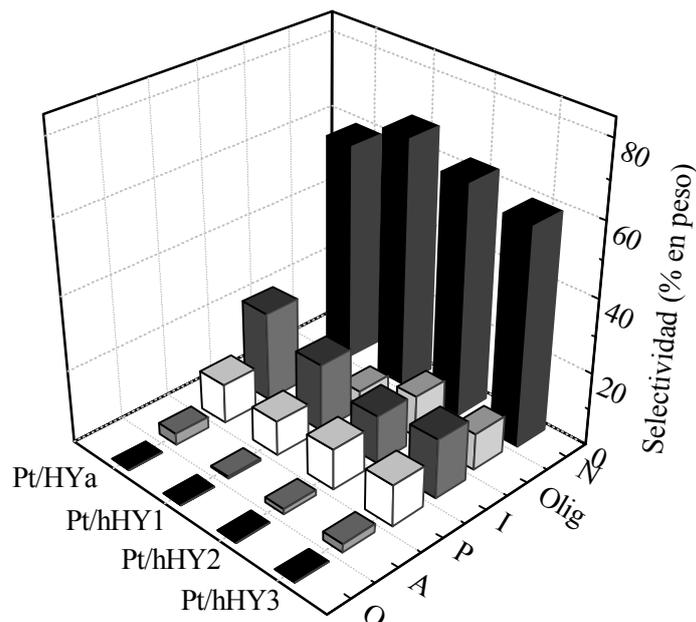


Figura 14. Selectividad de la reacción a 673 K y 180 bar, para los diferentes catalizadores preparados (Pt/HYa, Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3) con respecto a los productos (O: Olefinas; A: Aromáticos; P: Parafinas; I: Isoparafinas; Olig: Oligómeros y N: Naftenos).

Se observa que no hay tanta diferencia entre las concentraciones de los productos de olefinas, aromáticos, parafinas y naftenos para las reacciones con los catalizadores Pt/HYa, Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3, aunque con el catalizador Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3 se obtienen menos cantidad de isoparafinas y más cantidad de oligómeros (fracción diesel). Es decir, el tratamiento de desilicación no afecta de forma importante a la selectividad del catalizador convencional.

- *Rendimiento a gas, gasolina y diesel*

A continuación se estudia el efecto de la temperatura en el estado de los productos de la reacción de hidrocrqueo de PS a 180 bar para los catalizadores empleados en el proceso.

En la Figura 15 se observa que a medida que aumenta la temperatura se producen más productos gaseosos, porque a mayor temperatura las reacciones de craqueo se ven favorecidas. El catalizador convencional Pt/HYa produce mayor cantidad de productos gaseosos frente a los catalizadores jerárquicos a cada temperatura, debido su acidez fuerte, que favorece la reacción de craqueo. Por otro lado, comparando los catalizadores jerárquicos, el catalizador Pt/hHY1 produce más productos gaseosos que Pt/hHY2 y Pt/hHY3, y el catalizador Pt/hHY2 produce menor cantidad de productos gaseosos. Esto es debido a que el catalizador Pt/hHY1 tiene mayor concentración de los centros Brønsted donde ocurren las reacciones de craqueo. Por el contrario, los catalizadores Pt/hHY2 y Pt/hHY3 disponen de una menor concentración de centros ácidos de tipo Brønsted y su rendimiento es menor hacia productos gaseosos.

En cuanto a los productos en el rango de la gasolina, se observa que, a mayor temperatura, también se favorece la producción de gasolina para cada catalizador. Comparando el catalizador original Pt/HYa y los catalizadores jerárquicos, Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3, se

observa que para el catalizador Pt/HYa hay una mayor cantidad de productos en el rango de la gasolina, debido a su acidez característica.

Por otro lado, en la misma figura se aprecia que aumentando la temperatura de operación la producción de diesel se ve incrementada. Este efecto tiene la misma explicación que para los componentes gaseosos y de gasolina. Sin embargo, se observa que los catalizadores jerárquicos producen una mayor cantidad de diesel que el catalizador original Pt/HYa. Comparando los catalizadores jerárquicos, se observa que el catalizador Pt/hHY3 origina un mayor número de productos diesel que el catalizador Pt/hHY1. Este aumento en la producción de componentes en el rango del diesel se debe a la pérdida de acidez total y fuerte en el tratamiento de desilicación a medida que aumenta la concentración de NaOH durante el tratamiento de desilicación.

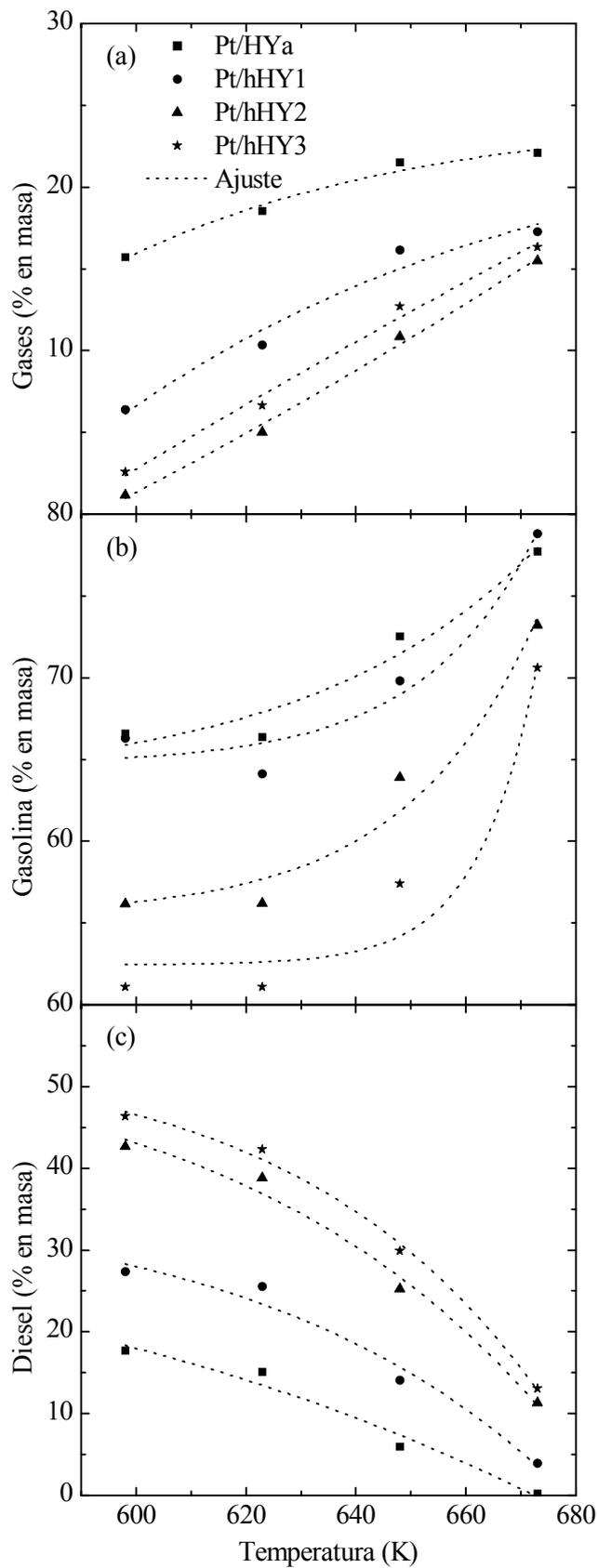


Figura 15. Producción en gases (a), gasolina (b) y diesel (c) para los diferentes catalizadores empleados ( Pt/HYa, Pt/hHY1, Pt/hHY2 y Pt/hHY3 ) en la degradación de PS a 180 bar de  $H_2$ , con la temperatura (598, 623, 648 y 673 K).

## 5. CONCLUSIONES

El tratamiento de desilicación de la zeolita para la producción de catalizadores jerárquicos trae como resultado una mejora global de la degradación del PS. El aumento de las velocidades de escisión aleatoria y de escisión de fin de cadena viene determinado por el incremento de la superficie externa de los catalizadores jerárquicos. Esta mejora de las propiedades texturales incrementa la accesibilidad del catalizador, mejorando la transferencia y el contacto del polímero con los centros activos del catalizador.

Comparando los diferentes catalizadores jerárquicos, se concluye que el aumento de la superficie mesoporosa con la concentración de NaOH mejora sustancialmente la degradación de PS a pesar de la pérdida de acidez fuerte y total. Sin embargo, aunque la distribución de la naturaleza de los productos obtenidos no cambia excesivamente cuando se compara el catalizador preparado con zeolita no tratada con relación a los preparados sobre zeolitas desilicadas, no parece conveniente el tratamiento de desilicación cuando se busca maximizar el rendimiento hacia la fracción gasolina.

El modelo cinético de distribución continua que se ha propuesto y que ha sido ampliamente usado en la literatura para describir la degradación térmica del PS en disolución, también ajusta adecuadamente el proceso de degradación catalítica de PS bajo condiciones de hidrocraqueo.

En cuanto a la modificación de los catalizadores, se ha demostrado que las zeolitas son materiales con un gran campo de aplicación en la degradación de polímeros, ya que propiedades tan importantes en el proceso como la dimensión de los poros, la superficie, y la acidez se pueden configurar de acuerdo con las necesidades del proceso.

## 6. NOMENCLATURA

### 6.1. VARIABLES

A	Coefficiente integrado de extinción molar corregido por el tamaño de partícula, adimensional
C	Constante relacionada con la energía de adsorción, adimensional
$C_{PS}$	Concentración de PS a tiempo de reacción t, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$C_{PS0}$	Concentración de PS inicial, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$C_{Py(B)}$	Concentración de piridina adsorbida en centros Brønsted, $\text{mmol}_{Py}\cdot\text{g}_{Cat}^{-1}$
$C_{Py(L)}$	Concentración de piridina adsorbida en centros Lewis, $\text{mmol}_{Py}\cdot\text{g}_{Cat}^{-1}$
$d_{mesoporo}$	Diámetro de mesoporo, nm
$d_{microporo}$	Diámetro de microporo, nm
$d_{Pt}$	Diámetro de partícula de platino, nm
$dV/dw$	Distribución de poro, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{nm}^{-1}$
$IA_{(B)}$	Intensidad del haz asociada a centros Brønsted, $\text{cm}^{-1}$
$IA_{(L)}$	Intensidad del haz asociada a centros Lewis, $\text{cm}^{-1}$
$k_r$	Constante cinética de escisión aleatoria, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
$k_s$	Constante cinética de escisión de fin de cadena, $\text{min}^{-1}$
$M_W$	Peso molecular promedio en peso, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$M_n$	Peso molecular promedio en número del polímero a tiempo de reacción t, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$M_{n0}$	Peso molecular promedio en número del polímero inicial, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
P	Presión del adsorbato, Mpa
$P_{crítica}$	Presión crítica, bar
$P_0$	Presión de saturación del adsorbato, MPa
$P/P_0$	Presión relativa, adimensional
$r_p$	Radio de poro, nm
$r_r$	Velocidad inicial de escisión aleatoria, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
$r_s$	Velocidad inicial de escisión de fin de cadena, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

R	Constante de los gases ideales, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R	Radio de la pastilla de infrarrojo, cm
$S_{\text{BET}}$	Superficie específica BET de un sólido, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
$S_{\text{externa}}$	Superficie externa de un sólido, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
$S_{\text{DTBPy}}$	Cantidad de de DTBPy adsorbida en la superficie de la zeolita en FTIR correspondiente a la banda $3370\text{ cm}^{-1}$ , $\mu\text{mol}_{\text{DTBPy}}\cdot\text{g}^{-1}$
$S_{\text{microporo}}$	Superficie microporosa de un sólido, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
$S_{\text{Py}}$	Cantidad de centros Brønsted de la zeolita en FTIR de piridina adsorbida correspondiente a la banda $1545\text{ cm}^{-1}$ , $\mu\text{mol}_{\text{Py}}\cdot\text{g}^{-1}$
T	Temperatura, K
$T_{\text{critica}}$	Temperatura crítica, K
$T_{\text{ebullición}}$	Temperatura de ebullición, K
t	Espesor de la capa de gas adsorbido, nm
t	Tiempo, min
V	Volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K), $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
$V_{\text{m}}$	Volumen de gas requerido para formar una monocapa, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
$V_{\text{mol}}$	Volumen molar de la fase condensada, $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
$V_{\text{total}}$	Volumen total, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$

## 6.2. LETRAS GRIEGAS

$\theta$	Ángulo de contacto líquido superficie, grados
$\sigma$	Tensión superficial de un líquido, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

## 6.3. ACRÓNIMOS

A	Aromáticos
APME	Association of Plastics Manufacturers of Europe
B	Centro Brønsted

BET	Brunauer, Emmet y Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
DTBPy	2,6-di- <i>terc</i> -butil-piridina
EFAL	Aluminio de extra-red
EFSI	Silicio de extra-red (silicio en los sitios con defectos estructurales de zeolita)
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GC-FID	Cromatografía de gases con detector de ionización de llama
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HK	Horvath-Kawazoe
I	Isoparafinas
IR-DRIFT	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia difusa
L	Centro Lewis
N	Naftenos
O	Olefinas
Olig	Oligómeros
P	Parafinas
PDA	Agente orgánico director de poro
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PUR	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
Py	Piridina
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TCD	Detector de conductividad térmica
THF	Tetrahidrofurano

TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamonio
TPD	Desorción a temperatura programada
WDXRF	Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda
XRD	Difracción de rayos X
XRF	Fluorescencia de rayos X

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Aguado, J., Serrano, D.P., 1999. Feedstock recycling of plastic wastes. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, pp. 1-20 y 161-183.

Aguado, J., Serrano, D.P., Escola, J.M., 2008. Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47, 7982-7992.

Akbar, S., 2010. Characterization of beta zeolites by X-ray diffraction, scanning electron microscope, and refractive index techniques. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 32, No. 5.

APME (Association of Plastics Manufacturers of Europe), 2013. *Plastics - the Facts 2013- An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2013*. <http://www.plasticseurope.org/>. Fecha de consulta: 20/05/2014.

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.

Bilitewski, B., Härdtle, G., Marek, K., Weissbach, A., Boeddicker, H., 1996. *Waste management*. New York: Springer.

Čejka, J., Centi, G., Pérez-Pariente, J., Roth, W., 2012. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today*. 179, 2-15.

Chatterjee, A., 2010. *Structure property correlations for nanoporous materials*. Taylor and Francis Group.

Chattopadhyay, S., Madras, G., 2002. Influence of HZSM-5 catalyst on the thermal degradation of poly (vinyl chloride) in solution. *Journal of Applied Polymer Science*. 84, 791-796.

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.

Corma, A., 2003. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*. 216, 298-312.

De Graaf, J., van Dillen, J., de Jong, K.P., Koningberger, D.C., 2001. Preparation of highly dispersed Pt particles in zeolite Y with a narrow particle size distribution: characterization by hydrogen chemisorptions, 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.

Emeis, C.A., 1993. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine absorbed 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>. Fecha de consulta: 20/05/2014.

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.

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.

Holm, M.S., Svelle, S., Joensen, F., Beato, P., Christensen, C.H., Bordiga, S., Bjørgen, M., 2009. Assessing the acid properties of desilicated ZSM-5 by FTIR using CO and 2,4,6-trimethylpyridine (collidine) as molecular probes. *Applied Catalysis A: General*. 356, 23-30.

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.

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.

Ogura, M., Shinomiya, S., Tateno, J., Nara, Y., Nomura, M., Kikuchi, E., Matsukata, M., 2001. Alkali-treatment technique—new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*. 219, 33-43.

Scheirs, J., 2001. *Polymer recycling: science, technology and applications*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., pp.183-218, 271-286 y 459-536.

Serrano, D.P., Escola, J.M., Pizarro, P., 2013. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chem. Soc. Rev.* 42, 4004-4035.

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.

Silaghi, M.C., Chizallet, C., Paybaud, P., 2014. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 191, 82-96.

Spivey, J.J., 1999. *Catalysis, Volume 14*. Royal Society of Chemistry.

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.

Verboekend, D., Vilé, G., Pérez-Ramírez, J., 2012. Hierarchical Y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies. *Advances in Functional Materials*. 22, 916-928.

Verboekend, D., Pérez-Ramírez, J., 2014. Towards a sustainable manufacture of hierarchical zeolites. *ChemSusChem*. 7, 753-764.

Wang, Y., Ma, L., Zhu, N., Chen, F., Zhan, X., 2009. Synthesis, characterization and catalytic applications of hierarchical pore zeolite materials. *Progress in Chemistry*. 21, 1722-1733.