

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
INGENIARITZA KIMIKOA SAILA

**DISEÑO DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES PARA EL
PROCESO DE HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO EN
FASE LÍQUIDA APLICADO A LA VALORIZACIÓN DE
RESIDUOS PLÁSTICOS**

MEMORIA

para optar al Grado de
Doctor en Ingeniería Química
presentada por

Edwin Gustavo Fuentes Ordóñez

Leioa, Junio de 2015

A mi familia en Colombia

y a Benja

Me gustaría dedicar unas líneas a las personas que me han acompañado durante este proceso. En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento de forma especial por el apoyo, la confianza, la dedicación y los conocimientos que he recibido de parte de mis directores, la Dra. María Pilar González Marcos y el Dr. Juan Ramón González Velasco, previo y durante el transcurso de esta tesis. Sin vosotros hubiese sido imposible iniciarme como investigador.

Asimismo, hago extensivo el agradecimiento a todos los Doctores y Doctoras que conforman el grupo de investigación en Tecnologías Químicas para las Sostenibilidad Ambiental por su valiosa colaboración.

A los compañeros de travesía, Noe, Unai E., Manu, Beñat, Carmen, Itxazo, Unai de la T., Cristina, Olatz, Ainara, Jonathan, Miren, Vanesa, Angélica, Karina y Andoni; gracias por la terapia de grupo.

A mi gran familia en Colombia, aunque lejos vuestro cariño siempre han estado presente. A quienes han llenado ese vacío Benja, Karina, Ricardo, Juan, Noe, Unai, la Pantxi, Arkaitz, Andoni, Laura, Roberto y Mainer, gracias por el curso de inmersión cultural.

Al Ministerio de Economía y Competitividad, por la financiación a través del Proyecto de Investigación CTQ2010-17277/PPQ. Al Grupo TQSA por la confianza depositada en mí a través de su apoyo económico (PIFG006/2008).

A todos vosotros, ¡Gracias!

ÍNDICES

ÍNDICE DE CONTENIDOS

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS..... | 3 |
| 1.1 | CONCEPTOS GENERALES DE POLÍMEROS / PLÁSTICOS..... | 3 |
| 1.2 | PRODUCCIÓN Y DEMANDA DE PLÁSTICOS..... | 7 |
| 1.3 | RESIDUOS PLÁSTICOS..... | 10 |
| 1.4 | GESTIÓN DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS..... | 12 |
| 1.4.1 | <i>Reducir</i> | 13 |
| 1.4.2 | <i>Reutilizar</i> | 14 |
| 1.4.3 | <i>Reciclar</i> | 15 |
| 1.4.4 | <i>Recuperar</i> | 29 |
| 1.4.5 | <i>Desechar</i> | 31 |
| 1.5 | ASPECTOS LEGALES DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS..... | 31 |
| 1.6 | SITUACIÓN ACTUAL DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS..... | 34 |
| 1.7 | CATALIZADORES EN EL HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS..... | 39 |
| 1.7.1 | <i>Zeolitas</i> | 40 |
| 1.8 | OBJETIVOS..... | 41 |
| 2 | MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS..... | 47 |
| 2.1 | MATERIALES Y REACTIVOS..... | 47 |
| 2.2 | CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES..... | 49 |
| 2.2.1 | <i>Difracción de Rayos X (XRD)</i> | 50 |
| 2.2.2 | <i>Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier</i> | 51 |
| 2.2.3 | <i>Desorción a Temperatura Programada</i> | 55 |
| 2.2.4 | <i>Adsorción Física de Gases</i> | 57 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.2.5 | <i>Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</i> | 61 |
| 2.2.6 | <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i> | 63 |
| 2.2.7 | <i>Quimisorción de Gases</i> | 64 |
| 2.2.8 | <i>Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i> | 67 |
| 2.2.9 | <i>Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)</i> | 69 |
| 2.3 | CARACTERIZACIÓN DE LOS PLÁSTICOS | 70 |
| 2.3.1 | <i>Termogravimetría (TGA)</i> | 70 |
| 2.3.2 | <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i> | 71 |
| 2.3.3 | <i>Análisis Elemental</i> | 72 |
| 2.3.4 | <i>Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier</i> | 73 |
| 2.4 | SISTEMA DE REACCIÓN | 73 |
| 2.5 | CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS | 78 |
| 2.5.1 | <i>Cromatografía de Permeación de Gel (GPC)</i> | 78 |
| 2.5.2 | <i>Cromatografía de Gases (GC)</i> | 81 |
| 2.5.3 | <i>Conversión de Plásticos</i> | 86 |
| 2.5.4 | <i>Peso Molecular Promedio de los Plásticos</i> | 86 |
| 2.5.5 | <i>Selectividad de los Productos de Hidrocraqueo</i> | 87 |
| 2.6 | MODELO CINÉTICO DE DISTRIBUCIÓN CONTINUA | 87 |
| 3 | MECANISMO, CINÉTICA Y TRANSPORTE DE MASA EN EL HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS | 95 |
| 3.1 | CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR | 98 |
| 3.2 | MECANISMO DE REACCIÓN DEL HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS | 98 |
| 3.2.1 | <i>Iniciación</i> | 100 |
| 3.2.2 | <i>Propagación</i> | 105 |
| 3.2.3 | <i>Terminación</i> | 108 |
| 3.2.4 | <i>Reacciones Secundarias</i> | 109 |
| 3.3 | EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN | 112 |
| 3.4 | EFFECTO DE LA PRESIÓN DE HIDRÓGENO | 114 |
| 3.5 | CINÉTICA DE HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS | 116 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.6 | CÁLCULO DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE MEZCLAS PS- DECALINA..... | 121 |
| 3.6.1 | <i>Densidad</i> | 122 |
| 3.6.2 | <i>Viscosidad</i> | 124 |
| 3.6.3 | <i>Difusividad del Poliestireno en Decalina</i> | 128 |
| 3.6.4 | <i>Difusividad Efectiva</i> | 132 |
| 3.7 | ESTUDIO DE TRANSPORTE DE MATERIA..... | 136 |
| 3.7.1 | <i>Difusión Externa Gas-Líquido</i> | 136 |
| 3.7.2 | <i>Difusión Externa Líquido-Sólido</i> | 140 |
| 3.7.3 | <i>Difusión Interna</i> | 148 |
| 3.8 | CONCLUSIONES..... | 151 |
| 3.8.1 | <i>Sobre el Mecanismo de Reacción</i> | 151 |
| 3.8.2 | <i>Sobre la Cinética</i> | 153 |
| 3.8.3 | <i>Sobre el Transporte de Materia</i> | 154 |
| 4 | HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO..... | 157 |
| 4.1 | HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO SIN CATALIZADOR..... | 157 |
| 4.1.1 | <i>Conversión, M_n y Velocidades Iniciales de Hidrocraqueo</i> | 158 |
| 4.1.2 | <i>Selectividad</i> | 162 |
| 4.2 | CATALIZADORES BIFUNCIONALES SOBRE DIFERENTES SOPORTES ÁCIDOS..... | 168 |
| 4.2.1 | <i>Preparación de los Catalizadores Bifuncionales</i> | 168 |
| 4.2.2 | <i>Caracterización de los Catalizadores</i> | 172 |
| 4.2.3 | <i>Actividad Catalítica</i> | 189 |
| 4.2.4 | <i>Selectividad</i> | 203 |
| 4.3 | CONCLUSIONES..... | 215 |
| 5 | CATALIZADORES DE ALTA SUPERFICIE EXTERNA..... | 219 |
| 5.1 | CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITAS NANOCRISTALINAS..... | 222 |
| 5.1.1 | <i>Síntesis de h-HZSM5</i> | 223 |
| 5.1.2 | <i>Preparación de los Catalizadores Bifuncionales</i> | 224 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.1.3 | <i>Caracterización de los Catalizadores</i> | 225 |
| 5.1.4 | <i>Actividad Catalítica</i> | 235 |
| 5.1.5 | <i>Selectividad</i> | 243 |
| 5.2 | CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITAS DESLAMINADAS | 250 |
| 5.2.1 | <i>Síntesis de ITQ-6 y Ferrierita</i> | 252 |
| 5.2.2 | <i>Preparación de los Catalizadores Bifuncionales</i> | 253 |
| 5.2.3 | <i>Caracterización de los Catalizadores</i> | 253 |
| 5.2.4 | <i>Actividad Catalítica</i> | 264 |
| 5.2.5 | <i>Selectividad</i> | 272 |
| 5.3 | CONCLUSIONES | 278 |
| 6 | HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO RESIDUAL | 283 |
| 6.1 | CARACTERIZACIÓN DE POLIESTIRENO | 284 |
| 6.1.1 | <i>FTIR de Poliestireno</i> | 284 |
| 6.1.2 | <i>Calorimetría Diferencial de Barrido del PS</i> | 285 |
| 6.1.3 | <i>Termogravimetría del Residuo</i> | 287 |
| 6.1.4 | <i>Pesos Moleculares</i> | 288 |
| 6.1.5 | <i>Análisis Elemental</i> | 288 |
| 6.2 | ACTIVIDAD CATALÍTICA | 289 |
| 6.2.1 | <i>Conversión, M_n y Velocidades Iniciales</i> | 289 |
| 6.2.2 | <i>Selectividad</i> | 299 |
| 6.3 | CONCLUSIONES | 307 |
| 7 | RESUMEN Y CONCLUSIONES | 311 |
| 7.1 | RESUMEN | 311 |
| 7.2 | CONCLUSIONES | 315 |
| 8 | NOMENCLATURA | 319 |
| 9 | BIBLIOGRAFÍA | 329 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 1.1. | Clasificación de los polímeros | 4 |
| Figura 1.2. | Producción mundial de plásticos en el año 2010 | 7 |
| Figura 1.3. | Consumo mundial de plásticos per cápita en el año 2010 | 8 |
| Figura 1.4. | Demanda europea de plásticos durante el 2013 por tipo y por sector | 9 |
| Figura 1.5. | Esquema de los flujos del plástico a través de su ciclo de vida | 11 |
| Figura 1.6. | Esquema de la gestión de residuos plásticos | 13 |
| Figura 1.7. | Etapas del proceso de reciclado mecánico | 16 |
| Figura 1.8. | Tendencia de la gestión de residuos plásticos en Europa | 34 |
| Figura 1.9. | Gestión de residuos en Europa por sectores | 36 |
| | | |
| Figura 2.1. | Diagrama del equipo de hidrocraqueo de plásticos | 74 |
| Figura 2.2. | Recta de calibrado para la determinación de la distribución de pesos moleculares | 79 |
| Figura 2.3. | Calibrado para la cuantificación de PS por GPC | 81 |
| | | |
| Figura 3.1. | Resistencias de transporte de masa en el hidrocraqueo de plásticos disueltos | 96 |
| Figura 3.2. | Cromatogramas GPC de PS antes y después de hidrocraqueo sobre Pt/HBeta | 99 |
| Figura 3.3. | Evolución con el tiempo del peso molecular de PS en el hidrocraqueo de PS (M_w 35000 g·mol ⁻¹). Condiciones de operación: 100 % PS, 623 K, 10 MPa de H ₂ , 1000 rpm y 5 % en masa de catalizador Pt/HBeta | 101 |
| Figura 3.4. | Mecanismo de iniciación en el hidrocraqueo de poliestireno vía intermedios de iones carbenio | 102 |
| Figura 3.5. | Cromatograma de una muestra de productos líquidos obtenidos en el hidrocraqueo de PS, donde se indica la presencia de benceno e indanos | 102 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 3.6. | Mecanismo de iniciación vía protonación del grupo fenilo en el hidrocraqueo de PS..... | 103 |
| Figura 3.7. | Mecanismo de reacciones de iniciación debida a procesos térmicos..... | 104 |
| Figura 3.8. | Evolución de la conversión con el tiempo durante el hidrocraqueo de PS (M_w 35000 g·mol ⁻¹). Condiciones de operación: 100 % PS, 623 K, 10 MPa de H ₂ , 1000 rpm y 5 % en masa de catalizador Pt/HBeta..... | 105 |
| Figura 3.9. | Rendimiento de productos según el peso molecular, en función de la conversión durante el hidrocraqueo de PS (M_w 35000 g·mol ⁻¹). Condiciones de operación: 100 % PS, 623 K, 10 MPa de H ₂ , 1000 rpm y 5 % en masa de catalizador Pt/HBeta..... | 106 |
| Figura 3.10. | Reacciones involucradas en la etapa de propagación en el hidrocraqueo de PS..... | 108 |
| Figura 3.11. | Reacciones involucradas en la etapa de terminación en el hidrocraqueo de PS..... | 109 |
| Figura 3.12. | Rendimiento de los productos según tipo de hidrocarburos, en función de la conversión de PS (M_w 35000 g·mol ⁻¹). Condiciones de operación: 100 % PS, 623 K, 10 MPa de H ₂ , 1000 rpm y 5 % en masa de catalizador Pt/HBeta..... | 110 |
| Figura 3.13. | Esquema de las reacciones involucradas en hidrocraqueo de PS..... | 112 |
| Figura 3.14. | Efecto de la temperatura en el M_n del PS durante hidrocraqueo. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹), 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm)..... | 113 |
| Figura 3.15. | Efecto de la temperatura en la conversión de PS durante hidrocraqueo. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹), 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm)..... | 114 |
| Figura 3.16. | Efecto de la presión de H ₂ en el M_n del PS durante el hidrocraqueo. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹), 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm) y 40 min..... | 115 |
| Figura 3.17. | Efecto de la presión de H ₂ en la conversión de hidrocraqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹), 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm) y 40 min..... | 115 |
| Figura 3.18. | Ajuste de datos experimentales de M_n al modelo cinético de distribución continua. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹), 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm)..... | 119 |
| Figura 3.19. | Ajuste de las constantes de velocidad de reacción de ruptura aleatoria a la ecuación de Arrhenius..... | 120 |
| Figura 3.20. | Ajuste de datos experimentales de conversión al modelo cinético de distribución continua. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹), 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm)..... | 120 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Figura 3.21. | Ajuste de las constantes de velocidad de reacción de ruptura de fin de cadena a la ecuación de Arrhenius | 121 |
| Figura 3.22. | Regímenes de concentración de las disoluciones de polímeros | 122 |
| Figura 3.23. | Estimaciones de las densidades de los componentes puros y de mezclas PS–decalina a diferentes presiones y temperaturas usando SL–EOS | 125 |
| Figura 3.24. | Viscosidad relativa de PS en decalina según correlación de Gandhi–Williams | 127 |
| Figura 3.25. | Viscosidad de la mezcla PS–decalina estimadas mediante FVM | 129 |
| Figura 3.26. | Estimación de la difusividad de PS en decalina. 5 % en masa de PS (M_W 192000 g·mol ⁻¹)..... | 133 |
| Figura 3.27. | Superficie de poro acumulada en función del tamaño de poro para el catalizador Pt/HBeta. D_H , diámetro hidráulico y D_G , diámetro de giro del PS a 698 K | 135 |
| Figura 3.28. | Efecto de la agitación en la velocidad de reacción inicial de hidrocrqueo de PS. 5 % de PS, 623 K, 18 MPa de H ₂ y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm) | 136 |
| Figura 3.29. | Análisis de transporte de masa gas–líquido durante el hidrocrqueo de PS. Condiciones de operación: 5 % de PS, 623 K, 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm y Pt/HBeta (230 μm)..... | 137 |
| Figura 3.30. | Efecto de la concentración de catalizador en la velocidad de hidrocrqueo. 5 % de PS, 623 K, 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm y Pt/HBeta (230 μm) | 139 |
| Figura 3.31. | Efecto de la concentración de PS en la velocidad inicial de hidrocrqueo. M_W 192000 g·mol ⁻¹ , 623 K, 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm) | 146 |
| Figura 3.32. | Efecto del peso molecular del PS en la velocidad inicial de hidrocrqueo. 5 % de PS (M_W 192000 g·mol ⁻¹), 623 K, 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm) | 147 |
| Figura 3.33. | Efecto de la concentración molar de PS en la velocidad inicial de hidrocrqueo. 5 % de PS, 623 K, 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm). □, Experimentos variando el M_W de PS; ○, Experimentos de la Figura 3.31..... | 148 |
| Figura 3.34. | Efecto del tamaño de partícula de catalizador en la velocidad inicial de reacción. 5 % en masa de PS, 623 K, 18 MPa de H ₂ , 1800 rpm y 2,36 g·L ⁻¹ de Pt/H–Beta..... | 149 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Figura 4.1. | Evolución de la conversión frente al tiempo de hidrocrqueo. Sin catalizador, 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, y 1800 rpm | 158 |
| Figura 4.2. | Evolución del M_n frente al tiempo de hidrocrqueo. Sin catalizador, 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, y 1800 rpm..... | 159 |
| Figura 4.3. | Ajuste de datos experimentales de conversión al modelo cinético de distribución continua. Sin catalizador, 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹), 18 MPa, y 1800 rpm..... | 160 |
| Figura 4.4. | Ajuste de datos experimentales de M_n al modelo cinético de distribución continua. Sin catalizador, 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹), 18 MPa de H ₂ , y 1800 rpm | 160 |
| Figura 4.5. | Ajuste de las constantes de velocidad de reacción de ruptura de fin de cadena a la ecuación de Arrhenius. Sin catalizador, 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹), 18 MPa, y 1800 rpm | 161 |
| Figura 4.6. | Ajuste de las constantes de velocidad de reacción de ruptura aleatoria a la ecuación de Arrhenius. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹), 18 MPa, y 1800 rpm | 162 |
| Figura 4.7. | Rendimiento de las fracciones de producto: □, Gas; ○, Gasolina; △, Gasóleo; en función de la conversión durante el hidrocrqueo de PS sin catalizador. 5 % PS en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 40 min | 163 |
| Figura 4.8. | Rendimiento de los productos de la fracción gas según el número de carbonos durante el proceso térmico | 164 |
| Figura 4.9. | Rendimientos de los productos de la fracción gas según el tipo de hidrocarburos durante el proceso térmico | 165 |
| Figura 4.10. | Rendimiento de los productos de la fracción de gasolina según el número de carbonos durante el proceso térmico..... | 166 |
| Figura 4.11. | Rendimientos de los productos de la fracción de gasolina según el tipo de hidrocarburos durante el proceso térmico | 167 |
| Figura 4.12. | Isotermas de adsorción de N ₂ para los catalizadores bifuncionales basados en soportes comerciales..... | 173 |
| Figura 4.13. | Distribución del tamaño de poros de los catalizadores | 175 |
| Figura 4.14. | Imágenes SEM de los soportes ácidos | 176 |
| Figura 4.15. | TPD de NH ₃ de los catalizadores | 178 |
| Figura 4.16. | Espectros FTIR de piridina absorbida en los catalizadores ácidos a 423 K | 180 |
| Figura 4.17. | Espectros FTIR de DTBPy adsorbida sobre las diferentes zeolitas | 182 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Figura 4.18. | Micrografías TEM y distribuciones de tamaño de partícula de los catalizadores bifuncionales..... | 185 |
| Figura 4.19. | XPS de catalizadores bifuncionales de platino sobre diferentes soportes..... | 187 |
| Figura 4.20. | Espectros FTIR de CO adsorbido sobre Pt en catalizadores bifuncionales..... | 189 |
| Figura 4.21. | Evolución de la conversión frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm)..... | 191 |
| Figura 4.22. | Evolución M_n del PS frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm)..... | 192 |
| Figura 4.23. | Ajuste de los datos de conversión en el hidrocrqueo catalítico a la cinética de distribución continua. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm)..... | 194 |
| Figura 4.24. | Ajuste de los datos de M_n del hidrocrqueo catalítico a la cinética de distribución continua. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm)..... | 195 |
| Figura 4.25. | Ajuste de las constantes cinéticas, k_s , de las reacciones de ruptura de fin de cadena a la ecuación de Arrhenius..... | 196 |
| Figura 4.26. | Ajuste de las constantes cinéticas, k_r , de las reacciones de ruptura aleatoria de cadena a la ecuación de Arrhenius. Clave: □, Pt/HZSM5; ○, Pt/HBeta; △, Pt/HY; ◇, Pt/Al ₂ O ₃ | 196 |
| Figura 4.27. | Velocidades iniciales: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo de PS..... | 198 |
| Figura 4.28. | Superficie acumulada en función del diámetro de poro, obtenida de las isoterma de N ₂ utilizando el método BJH..... | 201 |
| Figura 4.29. | Velocidades iniciales específicas, por centro Brønsted accesible: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo de PS..... | 202 |
| Figura 4.30. | Rendimiento de las fracciones de producto: □, Gas; ○, Gasolina; △, Gasóleo, en función de la conversión durante el hidrocrqueo catalítico de PS. 5% PS en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 204 |
| Figura 4.31. | Rendimientos de los productos de la fracción gas según número de carbonos, durante el hidrocrqueo catalítico. 5% PS en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 205 |
| Figura 4.32. | Rendimientos de los productos de la fracción gas según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5% PS en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 206 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 4.33. | Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según número de carbonos durante el hidrocrqueo catalítico. 5% PS en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min | 208 |
| Figura 4.34. | Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5% PS en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 209 |
| Figura 4.35. | Rendimientos de las reacciones secundarias de hidrogenación en el hidrocrqueo de PS..... | 212 |
| Figura 4.36. | Rendimientos de las reacciones secundarias de apertura de anillo en el hidrocrqueo de PS..... | 213 |
| Figura 5.1. | Espectros de XRD de zeolitas HZSM5 y h-HZSM5 | 225 |
| Figura 5.2. | Imágenes SEM de las zeolitas HZSM5 y h-HZSM5 | 226 |
| Figura 5.3. | Isotermas de adsorción de N ₂ de Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5 | 227 |
| Figura 5.4. | Distribución de tamaño de poro de los catalizadores Pt/h-HZSM5 y Pt/HZSM5 | 228 |
| Figura 5.5. | TPD de NH ₃ de catalizadores de Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5 | 229 |
| Figura 5.6. | Espectros FTIR de piridina adsorbida a 423 K sobre catalizadores Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5 | 230 |
| Figura 5.7. | Espectros FTIR de DTBPy adsorbida sobre Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5..... | 232 |
| Figura 5.8. | Imágenes TEM y distribución de tamaño de partículas de Pt en Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5 | 234 |
| Figura 5.9. | Espectros FTIR de CO adsorbido sobre Pt soportado en HZSM5 y h-HZSM5 | 235 |
| Figura 5.10. | Evolución de la conversión frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M _w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 236 |
| Figura 5.11. | Evolución del M _n frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M _w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 237 |
| Figura 5.12. | Ajuste de los datos de conversión a una cinética de distribución continua para el hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M _w =192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 238 |
| Figura 5.13. | Ajuste de los datos de M _n a una cinética de distribución continua para el hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M _w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 239 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 5.14. | Ajuste de las constantes cinéticas de ruptura de fin de cadena, k_s , y ruptura aleatoria de cadena, k_r , a la ecuación de Arrhenius. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 240 |
| Figura 5.15. | Velocidades iniciales: (a), molar y (b), másica del hidro craqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm)..... | 241 |
| Figura 5.16. | Velocidades específicas: (a), molar y (b), másica del hidro craqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 242 |
| Figura 5.17. | Rendimiento de las fracciones de producto: □, Gas; ○, Gasolina; △; Gasóleo, en función de la conversión durante el hidro craqueo catalítico de PS. 5 % PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min | 243 |
| Figura 5.18. | Rendimientos de los productos de la fracción gas según número de carbonos, durante el hidro craqueo catalítico. 5 % PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 244 |
| Figura 5.19. | Rendimientos de los productos de la fracción gas según el tipo de hidrocarburos durante el hidro craqueo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5 % PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 245 |
| Figura 5.20. | Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según número de carbonos durante el hidro craqueo catalítico. 5 % PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 246 |
| Figura 5.21. | Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según el tipo de hidrocarburos durante el hidro craqueo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5 % PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 247 |
| Figura 5.22. | Rendimientos de las reacciones secundarias de hidrogenación en el hidro craqueo de PS..... | 249 |
| Figura 5.23. | Rendimientos de las reacciones secundarias de apertura de anillo en el hidro craqueo de PS..... | 250 |
| Figura 5.24. | DRX de la Ferrierita e ITQ-6 y su respectivo precursor PREFER..... | 254 |
| Figura 5.25. | Imágenes SEM de la Ferrierita y la ITQ-6 | 255 |
| Figura 5.26. | Isotermas de adsorción de N ₂ del Pt/Fer y Pt/ITQ-6 | 256 |
| Figura 5.27. | Distribución de tamaño de poro de Pt/Fer y Pt/ITQ-6 | 257 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Figura 5.28. | TPD de amoníaco de Pt/Fer y Pt/ITQ-6 | 258 |
| Figura 5.29. | Espectros FTIR de piridina adsorbida en Pt/Fer y Pt/ITQ-6 | 259 |
| Figura 5.30. | Espectros FTIR de DTBPy adsorbida en Pt/Fer y Pt/ITQ-6 | 260 |
| Figura 5.31. | Imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partícula metálica en Pt/Fer y Pt/ITQ-6 | 262 |
| Figura 5.32. | Espectros FTIR de CO adsorbido sobre especies de Pt soportadas en Ferrierita e ITQ-6 | 263 |
| Figura 5.33. | Evolución de la conversión frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 264 |
| Figura 5.34. | Evolución del M_n frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 265 |
| Figura 5.35. | Ajuste de los datos de conversión a una cinética de distribución continua para el hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 266 |
| Figura 5.36. | Ajuste de los datos de M_n a una cinética de distribución continua para el hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 267 |
| Figura 5.37. | Ajuste de las constantes cinéticas de ruptura de fin de cadena, k_s , y ruptura aleatoria de cadena, k_r , a la ecuación de Arrhenius. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 268 |
| Figura 5.38. | Velocidades iniciales: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 270 |
| Figura 5.39. | Velocidades específicas: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm) | 271 |
| Figura 5.40. | Rendimiento de las fracciones de producto: □, Gas; ○, Gasolina; △, Gasóleo, en función de la conversión durante el hidrocrqueo catalítico de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min | 272 |
| Figura 5.41. | Rendimientos de los productos de la fracción gas según número de carbonos, durante el hidrocrqueo catalítico. 5 % PS en masa (M_w 192000 g·mol ⁻¹) en decalina, 2,36 g _{Cat} ·L ⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min | 273 |
| Figura 5.42. | Rendimientos de los productos de la fracción gas según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico | 274 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Figura 5.43. | Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según número de carbonos durante el hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 275 |
| Figura 5.44. | Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico..... | 276 |
| Figura 5.45. | Rendimientos de las reacciones secundarias de hidrogenación en el hidrocrqueo de PS..... | 277 |
| Figura 5.46. | Rendimientos de las reacciones secundarias de apertura de anillo en el hidrocrqueo de PS..... | 278 |
| Figura 6.1. | Espectros FTIR de: (a) PS virgen, (b) PS extraído de una muestra del reciclado por disolución en decalina a temperatura ambiente, (c) PS reciclado | 285 |
| Figura 6.2. | Análisis de calorimetría diferencial de barrido de: (a), PS virgen; (b), PS reciclado..... | 286 |
| Figura 6.3. | Análisis termogravimétricos del PS virgen (a) y reciclado (b) | 287 |
| Figura 6.4. | Evolución de la conversión frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS reciclado en decalina, 18 MPa, 1800 rpm, y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm) | 290 |
| Figura 6.5. | Evolución M_n con el tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS reciclado en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm). | 291 |
| Figura 6.6. | Ajuste de los datos de conversión en el hidrocrqueo catalítico a la cinética de distribución continua. 5 % en masa de PS reciclado en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm) | 293 |
| Figura 6.7. | Ajuste de los datos de M_n del hidrocrqueo catalítico a la cinética de distribución continua. 5 % en masa de PS reciclado ($M_w=183647 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm) | 294 |
| Figura 6.8. | Ajuste de las constantes cinéticas de ruptura de fin de cadena, k_s , y ruptura aleatoria de cadena, k_r , a la ecuación de Arrhenius. | 295 |
| Figura 6.9. | Velocidades iniciales: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo de PS reciclado. 5 % en masa de PS en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm) | 297 |
| Figura 6.10. | Comparación de velocidades iniciales: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo del PS virgen y reciclado..... | 298 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Figura 6.11. | Rendimiento de las fracciones de producto: □, Gas; ○, Gasolina; △; Gasóleo; en función de la conversión durante el hidrocrqueo catalítico de PS reciclado. 5 % PS en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ ($230 \mu\text{m}$), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 300 |
| Figura 6.12. | Rendimientos de los productos de la fracción gas según número de carbonos, durante el hidrocrqueo catalítico. 5 % PS reciclado en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ ($230 \mu\text{m}$), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 301 |
| Figura 6.13. | Rendimientos de los productos de la fracción gas según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico..... | 302 |
| Figura 6.14. | Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según número de carbonos durante el hidrocrqueo catalítico. 5 % PS reciclado en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ ($230 \mu\text{m}$), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min..... | 304 |
| Figura 6.15. | Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico..... | 305 |
| Figura 6.16. | Rendimientos de las reacciones secundarias de hidrogenación en el hidrocrqueo de PS..... | 306 |
| Figura 6.17. | Rendimientos de las reacciones secundarias de apertura de anillo en el hidrocrqueo de PS..... | 307 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabla 1.1. | Terminología usada en reciclado y recuperación de residuos plásticos..... | 13 |
| Tabla 1.2. | Resumen de estudios de despolimerización química de plásticos | 18 |
| Tabla 1.3. | Estudios de pirólisis de plásticos a nivel de laboratorio | 19 |
| Tabla 1.4. | Estudios de craqueo de residuos plásticos sobre zeolitas | 22 |
| Tabla 1.5. | Resumen de los principales estudios de gasificación de residuos plásticos | 23 |
| Tabla 1.6. | Estudios de hidro craqueo directo de plásticos | 26 |
| Tabla 1.7. | Estudio de hidro craqueo de plásticos disueltos | 27 |
| Tabla 1.8. | Estudios de hidro craqueo de plásticos en varias etapas | 28 |
| Tabla 1.9. | Factores que afectan al hidro craqueo catalítico de plásticos | 30 |
| Tabla 1.10. | Implicación de gobiernos y consumidores en la gestión de residuos plásticos | 35 |
| | | |
| Tabla 2.1 | Reactivos gaseosos utilizados en el trabajo experimental..... | 47 |
| Tabla 2.2. | Reactivos líquidos usados en el trabajo experimental..... | 48 |
| Tabla 2.3. | Reactivos sólidos usados en el trabajo experimental | 48 |
| Tabla 2.4. | Soportes comerciales para preparación de catalizadores bifuncionales..... | 49 |
| Tabla 2.5. | Polímeros usados en el desarrollo del trabajo experimental..... | 49 |
| Tabla 2.6. | Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de la piridina líquida (Py) y coordinada a los centros Brønsted (HPy^+) y Lewis (Py:L) | 52 |
| Tabla 2.7. | Asignación de las especies de $\text{Pt}_x(\text{CO})_y$ a las bandas de CO-FTIR..... | 54 |
| Tabla 2.8. | Equipo y condiciones de análisis mediante GPC | 81 |
| Tabla 2.9. | Condiciones usadas en el análisis rápido DHA | 83 |
| Tabla 2.10. | Referencias primarias y secundarias del método DHA | 84 |
| Tabla 2.11. | Factores de respuesta teóricos FID relativos al heptano..... | 85 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabla 3.1. | Características del catalizador Pt/HBeta..... | 98 |
| Tabla 3.2. | Constantes cinéticas, k , y coeficiente de determinación del hidrocraqueo de poliestireno con diferentes órdenes de reacción..... | 118 |
| Tabla 3.3. | Constantes cinéticas k_r , de las reacciones de ruptura aleatoria de cadena en hidrocraqueo de poliestireno | 119 |
| Tabla 3.4. | Parámetros de los compuestos puros para la SL-EOS..... | 124 |
| Tabla 3.5. | Parámetros del modelo de viscosidad de volumen libre | 128 |
| Tabla 3.6. | Estimación de las propiedades de transporte a diferentes condiciones de concentración, presión y temperatura para el sistema PS-Decalina | 143 |
| Tabla 3.7. | Estimación del coeficiente de transporte de masa líquido-sólido | 143 |
| Tabla 3.8. | Velocidades de transporte de masa líquido-sólido estimadas y experimentales..... | 144 |
| Tabla 3.9. | Evaluación del control difusional interno | 151 |
| Tabla 4.1. | Constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria, k_r , y de ruptura de fin de cadena, k_s , para el hidrocraqueo térmico de PS | 161 |
| Tabla 4.2. | Parámetros cinéticos de las reacciones de hidrocraqueo de poliestireno..... | 161 |
| Tabla 4.3. | Descripción de catalizadores bifuncionales preparados..... | 168 |
| Tabla 4.4. | Propiedades texturales de los catalizadores bifuncionales | 174 |
| Tabla 4.5. | Valores de acidez determinados por TPD de amoníaco..... | 179 |
| Tabla 4.6. | Valores de acidez determinados por FTIR de piridina adsorbida a 423 K | 181 |
| Tabla 4.7. | Accesibilidad a centros ácidos determinada por FTIR de DTBPy a 423 K..... | 183 |
| Tabla 4.8. | Contenido de platino, dispersión y tamaño de partícula de los catalizadores..... | 184 |
| Tabla 4.9. | Posición del pico Pt 4f _{7/2} en el espectro XPS de catalizadores bifuncionales..... | 188 |
| Tabla 4.10. | Constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria, k_r , y de ruptura de fin de cadena, k_s , para el hidrocraqueo de PS | 193 |
| Tabla 4.11. | Parámetros cinéticos del ajuste a la ecuación de Arrhenius de las reacciones de hidrocraqueo de poliestireno | 197 |
| Tabla 4.12. | Correlación entre las características del catalizador y la actividad en el hidrocraqueo de PS..... | 199 |
| Tabla 4.13. | Centros ácidos Brønsted accesibles por el PS..... | 201 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabla 5.1. | Propiedades texturales de los catalizadores basados en HZSM5 | 227 |
| Tabla 5.2 | Valores de acidez determinados por TPD de amoniaco | 229 |
| Tabla 5.3. | Valores de acidez determinados por FTIR de piridina adsorbida a 423 K..... | 230 |
| Tabla 5.4. | Accesibilidad a centros ácidos determinados por FTIR de DTBPy a 423 K..... | 232 |
| Tabla 5.5. | Contenido de platino, dispersión y tamaño de partícula de los catalizadores..... | 233 |
| Tabla 5.6. | Constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria y de fin de cadena de PS, de acuerdo con el modelo de distribución continua..... | 238 |
| Tabla 5.7. | Parámetros cinéticos del ajuste a la ecuación de Arrhenius de las reacciones de hidro craqueo de poliestireno..... | 240 |
| Tabla 5.8. | Propiedades texturales del Pt/Fer y Pt/ITQ-6..... | 256 |
| Tabla 5.9. | Valores de acidez determinados por TPD de amoniaco | 258 |
| Tabla 5.10. | Valores de acidez determinados por FTIR de piridina adsorbida a 423 K..... | 259 |
| Tabla 5.11. | Accesibilidad a centros ácidos determinados por FTIR de DTBPy a 423 K..... | 261 |
| Tabla 5.12. | Contenido de platino, dispersión y tamaño de partícula de los catalizadores..... | 261 |
| Tabla 5.13. | Constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria y de fin de cadena de PS, de acuerdo con el modelo de distribución continua..... | 267 |
| Tabla 5.14. | Parámetros cinéticos del ajuste a la ecuación de Arrhenius de las reacciones de hidro craqueo de poliestireno..... | 268 |
| Tabla 6.1. | Distribución de pesos moleculares del poliestireno..... | 288 |
| Tabla 6.2. | Relación H/C de poliestireno virgen y reciclado calculados por análisis elemental | 289 |
| Tabla 6.3. | Constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria, k_r , y de ruptura de fin de cadena, k_s , para el hidro craqueo de PS reciclado..... | 295 |
| Tabla 6.4. | Parámetros cinéticos del ajuste a la ecuación de Arrhenius de las reacciones de hidro craqueo de poliestireno reciclado..... | 296 |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 CONCEPTOS GENERALES DE POLÍMEROS / PLÁSTICOS

Los plásticos son materiales sólidos, compuestos principalmente por polímeros de alto peso molecular y una serie de aditivos y materiales de relleno. Por otro lado, los polímeros se definen como compuestos formados por repetición de unidades moleculares llamadas monómeros.

Su desarrollo se remonta al siglo XIX, y fue inducido por modificación de las propiedades de los materiales naturales, como el hule y el caucho. Posteriormente, en 1909 se fabricó el primer polímero sintético [1]. Sin embargo, la comercialización y la generalización del uso de estos materiales se dio a mediados del siglo XX, por lo que es un sector industrial considerado relativamente joven y que, en tan solo 60 años, ha conseguido penetrar en el mercado mundial de tal forma que sus productos están presentes en cada uno de los aspectos de la vida diaria y su crecimiento continúa.

El éxito de estos materiales se basa en la amplia gama disponible, con propiedades tan atractivas como la elasticidad, la estabilidad, la resistencia al impacto, a la humedad, a la biodegradación, al ataque químico y fotoquímico, y la facilidad para ser moldeados en la forma deseada. Sus características y la actual disponibilidad de materias primas han hecho de los plásticos materiales altamente

competitivos y han desplazado en aplicaciones a materiales tradicionales como los metales ferrosos, y otros no ferrosos como el aluminio, el zinc, el plomo y el cobre.

Existen diferentes clasificaciones para los polímeros. En la Figura 1.1 se establecen algunos criterios y categorías de los materiales poliméricos [2].

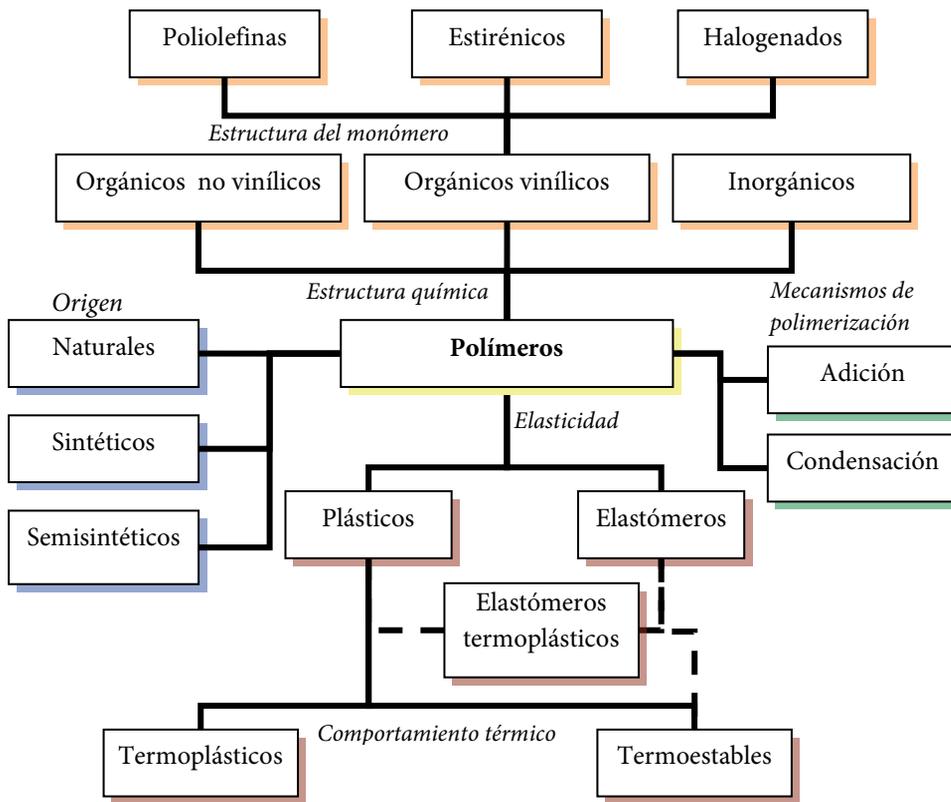


Figura 1.1. Clasificación de los polímeros

Dependiendo del origen los polímeros pueden ser: naturales, semisintéticos y sintéticos. Los naturales son macromoléculas existentes en la naturaleza conformadas por monómeros como los aminoácidos, la celulosa, la

glucosa y ácidos nucleicos. Por otro lado, los semisintéticos son aquéllos obtenidos por transformación de los polímeros naturales como la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, plásticos de celulosa o celofán, entre otros. Finalmente, los sintéticos son los fabricados a partir de compuestos de bajo peso molecular, principalmente monómeros orgánicos derivados de combustibles fósiles, como son el poliestireno (PS), el polietileno (PE), el polipropileno (PP), etc.

También son conocidas dos categorías de los polímeros de acuerdo al mecanismo de polimerización: polímeros de adición y de condensación. En los polímeros de adición, las moléculas de los monómeros se unen sin desprendimiento de moléculas sencillas; por ejemplo el polietileno, el polipropileno, el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno y el polimetacrilato de metilo (PMMA).

Por otro lado, en los polímeros de condensación las moléculas de monómero se unen para formar moléculas de polímero junto con otro tipo de moléculas, habitualmente agua u otros compuestos de bajo peso molecular; por ejemplo el nylon, los poliésteres, las poliamidas (PA), los poliuretanos (PUR), los policarbonatos (PC), etc.

En términos de la elasticidad, los polímeros pueden clasificarse en: plásticos y elastómeros. Los plásticos son materiales de alto peso molecular, rígidos a temperatura ambiente, mientras que los elastómeros son flexibles y exhiben bajo módulo de elasticidad y alta extensibilidad. A su vez, dentro de cada categoría de elasticidad se establece una clasificación de acuerdo al comportamiento térmico del polímero: termoplásticos y termoestables.

Los termoplásticos son aquéllos que se funden al ser calentados, por lo que son susceptibles de un nuevo moldeado. Algunos ejemplos de termoplásticos son el polietileno, el polipropileno y el policloruro de vinilo y dentro de los elastómeros termoplásticos se encuentran los copolímeros, obtenidos a partir de varios tipos de monómeros, y mezclas físicas de polímeros, generalmente un plástico y un caucho.

En la categoría de los termoestables se encuentran los polímeros que no fluyen al calentarlos, sino que sólo muestran una ligera pérdida de dureza antes de descomponerse químicamente; por ejemplo los poliuretanos, las resinas epoxi, las resinas fenólicas, las resinas amino, y otros del tipo elastómeros como el acrilato-butadieno (ABR), el estireno-butadieno (SBR), el butadieno (BR) y el cloropreno (CR).

Según su composición química, los polímeros pueden ser orgánicos vinílicos, orgánicos no vinílicos e inorgánicos. Los polímeros orgánicos vinílicos son aquéllos que poseen en la cadena principal átomos de carbono. En este grupo se encuentran las poliolefinas como el polietileno y el polipropileno, los polímeros estirénicos como el poliestireno y caucho estireno-butadieno, los polímeros vinílicos halogenados que incluyen al policloruro de vinilo y el politetrafluoroetileno (PTFE), y polímeros acrílicos como el polimetacrilato de metilo.

La siguiente categoría, de polímeros orgánicos no vinílicos, la conforman aquéllos que, además de carbono, contienen oxígeno o nitrógeno en su cadena principal. Ejemplos de estos polímeros son los poliésteres, las poliamidas y los

poliuretanos. Finalmente, los polímeros inorgánicos son materiales basados en azufre, como los polisulfuros, o basados en silicio, como la silicona.

1.2 PRODUCCIÓN Y DEMANDA DE PLÁSTICOS

El auge mundial de estos materiales ha sido tal que su producción ha crecido vertiginosamente, pasando de 1,7 millones de toneladas en 1950 a 299 millones de toneladas en el 2013. En la Figura 1.2 se muestra la distribución por regiones de la producción de plásticos durante el año 2013. Se observa que, actualmente, Europa contribuye con un 20 % de la producción mundial, equivalente a 60 millones de toneladas. Por otro lado, China se ha convertido en el mayor productor mundial de plásticos, con 74 millones de toneladas [3]. Con perspectivas a futuro, se espera que tanto Europa como Norteamérica pierdan competitividad en la producción, frente a países emergentes como China, India y Medio Oriente, debido al auge y expansión del sector petroquímico en estas regiones.

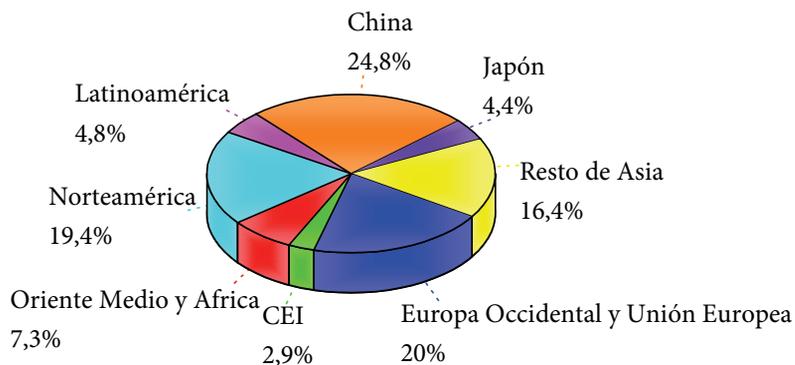


Figura 1.2. Producción mundial de plásticos en el año 2010

En lo referente a la demanda, en la Figura 1.3 se representan los consumos per cápita de plásticos en diferentes regiones durante el año 2010. Los indicadores presentados están asociados con el nivel económico de la población. Por tanto, las regiones más desarrolladas son las que más plástico per cápita consumen: Norteamérica, Unión Europea y Japón; mientras que a la cola del consumo se sitúan los países en vía de desarrollo [4,5].

En términos reales, Asia es el gran consumidor mundial de plástico, con una cuota del 36,5 % de la demanda global, debido a su concentración de población. Después de Asia, Norteamérica, con un 26 %, y la Unión Europea, con un 23 %, copan la mayor parte del consumo [6]. Adicionalmente, cabe mencionar que las perspectivas de crecimiento en cuanto al consumo son muy altas, especialmente para Asia y Latinoamérica, alentadas por las emergentes economías de estas regiones.

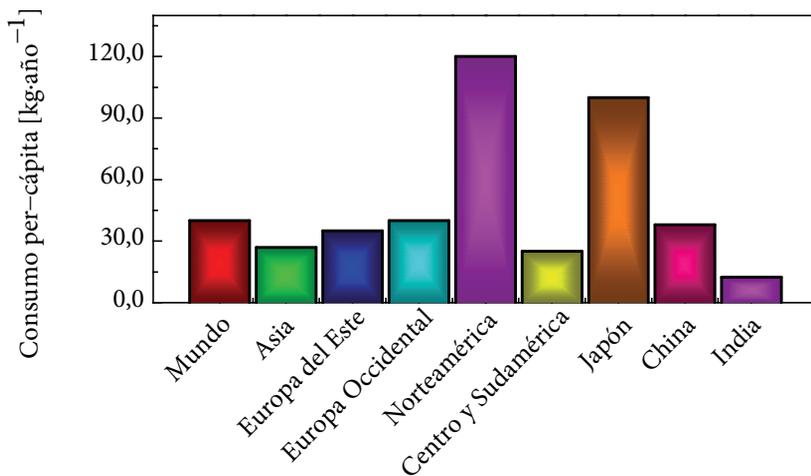


Figura 1.3. Consumo mundial de plásticos per cápita en el año 2010

Europa consumió 46,3 millones de toneladas de plásticos en 2013. En la Figura 1.4 se puede observar la distribución de la demanda europea de plásticos según el tipo de plástico y el sector donde se aplica cada uno de ellos. Cabe destacar que los tipos de polímeros más demandados son: el polietileno, que incluye el de baja densidad (PEBD), el lineal de baja densidad (PELBD) y de alta densidad (PEAD); el polipropileno (PP); el policloruro de vinilo (PVC); el poliestireno sólido (PS) y expandido (PSE); y el politereftalato de etileno (PET). En los últimos años se ha incrementado la demanda de otros plásticos como: el acrilonitrilo–butadieno–estireno (ABS) y el acrilonitrilo–estireno (SAN); las poliamidas (PA); y el poliuretano (PUR). Estos polímeros representan el 84 % de la demanda; sin embargo, tan solo cinco familias de plásticos: el PE, el PP, el PS, el PVC y el PET, concentran el 73 % de la demanda europea [3,7].

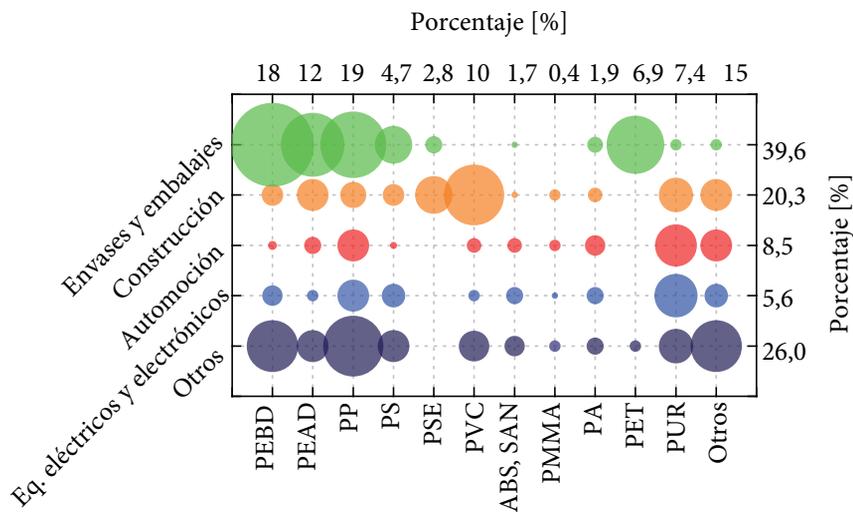


Figura 1.4. Demanda europea de plásticos durante el 2013 por tipo y por sector

En cuanto a la aplicación de los plásticos, se observa que el sector de los envases y embalajes es el más importante, ya que demandó el 39,6 % [3]. Otros sectores destacados son la construcción, la automoción, y el equipamiento eléctrico y electrónico. Como resultado de una intensa actividad en innovación, investigación y desarrollo, el sector de los plásticos ha encontrado otras aplicaciones como: la agricultura, el deporte, el ocio, la salud, la seguridad, los muebles, etc.

1.3 RESIDUOS PLÁSTICOS

La Figura 1.5 muestra un esquema del ciclo de vida de los plásticos. Se observa que una vez los productos de plástico han cumplido su función, se convierten en residuos [8].

Generalmente se puede distinguir entre residuos plásticos de origen industrial o pos-consumo. Los residuos industriales son localizados y homogéneos, con lo cual pueden ser absorbidos fácilmente en las cadenas de producción. Por otro lado, los residuos pos-consumo son los originados después del uso de los productos, cuyas principales fuentes son: los residuos sólidos municipales, los residuos de construcción y demoliciones, el desmantelamiento de vehículos y los aparatos eléctricos y electrónicos residuales.

Evidentemente, la cantidad de residuos que se generan guarda relación con el consumo. Sin embargo, las aplicaciones de larga duración son cada vez más comunes y actualmente representan un 60 % del total de los productos plásticos [3], lo que conlleva que no todo el plástico consumido se convierta en residuo cada

año. Aplicaciones como los envases y embalajes implican ciclos de vida cortos y por lo tanto tienen mayor incidencia en la generación de residuos.

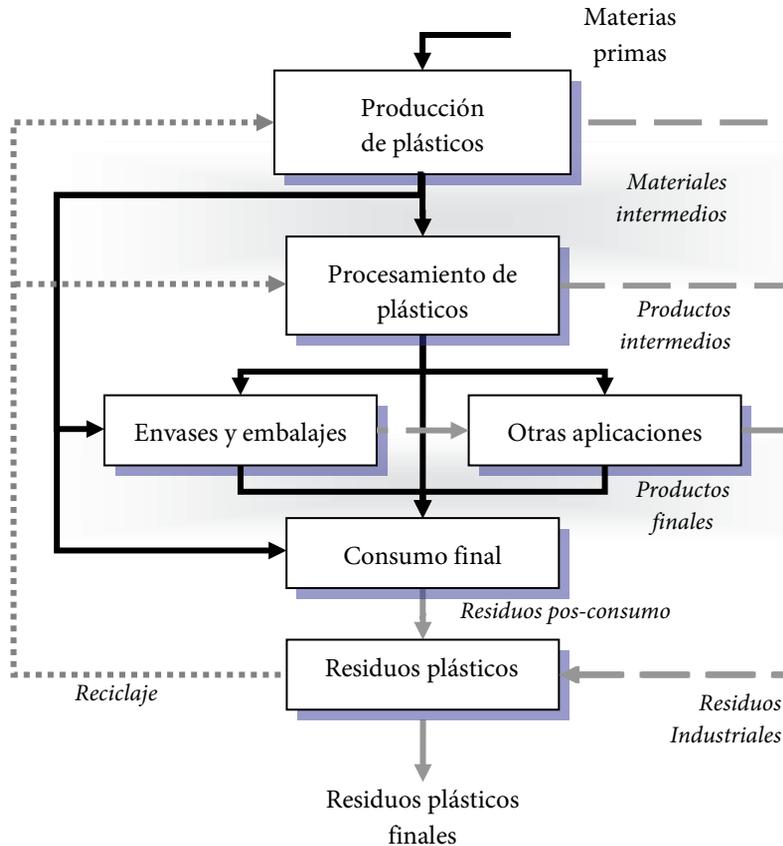


Figura 1.5. Esquema de los flujos del plástico a través de su ciclo de vida

En términos cuantitativos, se estima que la cantidad de residuos plásticos per cápita generados anualmente en las regiones de mayor consumo son: 73 kg en Estados Unidos, una media de 54 kg en los países de la Unión Europea y 42 kg en Japón. En las regiones en vía de desarrollo la generación actual de residuos plásticos tiene indicadores mucho menores, que van desde 0 hasta 20 kg [9].

Adicionalmente, debido a que los plásticos son materiales derivados del petróleo, materias primas no renovables y con poder calorífico importante, pueden ser considerados como residuos valiosos. Motivados por estas razones, en los últimos años se ha generalizado el interés por gestionar de forma óptima los residuos plásticos.

1.4 GESTIÓN DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

Se entiende por gestión de residuos la recogida, el transporte, la valorización y la eliminación de los residuos, incluida la vigilancia de estas operaciones, así como el mantenimiento posterior al término de la eliminación.

En lo concerniente a la gestión de los residuos plásticos se ha generalizado la aplicación de la estrategia de la 4Rs. Esta práctica implica una serie de etapas que involucran a todas las partes comprometidas en el ciclo de vida de los plásticos, como se muestra en la Figura 1.6. El objetivo final de la práctica es hacer pasar los productos plásticos por estos procesos en cascada, de tal forma que los residuos plásticos se minimicen y evitar siempre que sea posible su disposición final en vertederos.

En el apartado correspondiente a la transformación de los residuos, la terminología es compleja y a veces confusa, porque involucra una amplia variedad de procesos y actividades. En la Tabla 1.1 se recoge la equivalencia de la terminología usada para la clasificación de las actividades de reciclado y recuperación, desde diferentes puntos de vista [10].

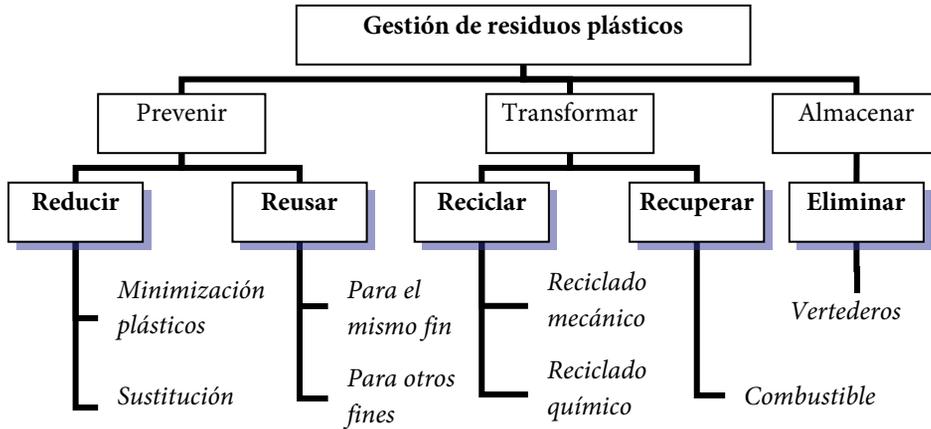


Figura 1.6. Esquema de la gestión de residuos plásticos

Tabla 1.1. Terminología usada en reciclado y recuperación de residuos plásticos

| Según ASTM D5033 | Según ISO 15270 | Otros términos equivalentes |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Reciclado primario | Reciclado mecánico | Reciclado en ciclo cerrado |
| Reciclado secundario | Reciclado mecánico | Downgrading |
| Reciclado terciario | Reciclado químico | Feedstock |
| Reciclado cuaternario | Recuperación de energía | Valorización |

1.4.1 Reducir

La disminución de los residuos plásticos es una labor del transformador, del diseñador, del suministrador del producto y, en última instancia, del consumidor. A pesar de tener la máxima prioridad para la gestión de los residuos sólidos, donde se incluyen los plásticos, esta iniciativa no ha tenido buenos resultados, ya que lejos de disminuir, los residuos en general tienden a incrementarse [11].

La actividad preventiva más frecuente es aplicar innovación en la producción y la fabricación, que permitan optimizar las dimensiones y peso de los productos plásticos finales [12,13]. Por otro lado, se ha planteado sustituir los plásticos por otros materiales [14]; sin embargo, considerando la energía consumida en el ciclo de vida y las emisiones de gases de efecto invernadero, la sustitución de los materiales plásticos tendría como consecuencias: un incremento en la masa de los residuos en un factor de 3,6; un incremento en la energía del ciclo de vida en un factor de 2,2 y un aumento en los gases de efecto invernadero del orden de 2,7 veces [15].

1.4.2 Reutilizar

El término reutilizar implica una extensión de la vida de los materiales una vez hayan cumplido su función inicial. Esta iniciativa se lleva a cabo desde dos puntos de vista, que son: la reutilización de productos para el mismo fin mediante sistemas de depósito y la reutilización de productos para otros fines.

Los sistemas de envases y embalajes retornables para su limpieza y reutilización han sido muy populares en el pasado; sin embargo, su aplicación en productos de mayor tamaño, y principalmente por problemas de logística, han hecho que actualmente la reutilización sea considerada como una estrategia de negocio local, en lugar de una iniciativa a gran escala para la reducción de residuos plásticos [10]. Con respecto a otra finalidad de los plásticos residuales, se están explorando muchas posibilidades, y algunos estudios promisorios tienen que ver con la reutilización de residuos plásticos como ingredientes en pavimentos [14,15], o en hormigón para construcción [16].

1.4.3 Reciclar

Son operaciones de valorización de residuos, que implican la transformación de los residuos de nuevo en productos, materiales o sustancias, tanto si es con la finalidad original u otra finalidad. Se debe tener en cuenta que esta alternativa no contempla la recuperación energética de los residuos. Las vías que se han planteado para el reciclado de plásticos se pueden dividir en dos grandes grupos: reciclado mecánico y reciclado químico.

1.4.3.1 *Reciclado mecánico*

Este proceso implica el reprocesamiento de los residuos plásticos mediante calor, por lo que está limitado solamente a los materiales termoplásticos. Como se puso de manifiesto en la Tabla 1.1, puede ser de tipo primario, aplicado a los residuos industriales, o secundario, que se aplica a residuos plásticos pos-consumo.

Los residuos pos-consumo pueden ser materiales muy heterogéneos y potencialmente contaminados, ya que comprenden un amplio rango de tipos de plástico, con diferentes formas, tamaño, aditivos y, en muchos casos, con múltiples componentes. La adecuada identificación y separación de los plásticos residuales es esencial para alcanzar la máxima pureza para los materiales reciclados, ya que las mezclas de plásticos diferentes darían lugar a una masa heterogénea que no presenta buenas propiedades mecánicas. Para este propósito, se dispone de tecnologías basadas en la espectroscopía de infrarrojo [17;18], láser [17], rayos X [18], Raman y luz UV [19]; que identifican y separan los plásticos de acuerdo a las diferentes estructuras químicas, y por otro lado, aprovechando la diferencia de

densidad, se realiza la separación mediante ciclones o por flotación [20,21]. Una vez separados los residuos plásticos, las plantas que reciclan por vía mecánica utilizan tecnologías que involucran una serie de pasos de preparación y tratamiento a considerar, tal como se presenta en la Figura 1.7 [22].

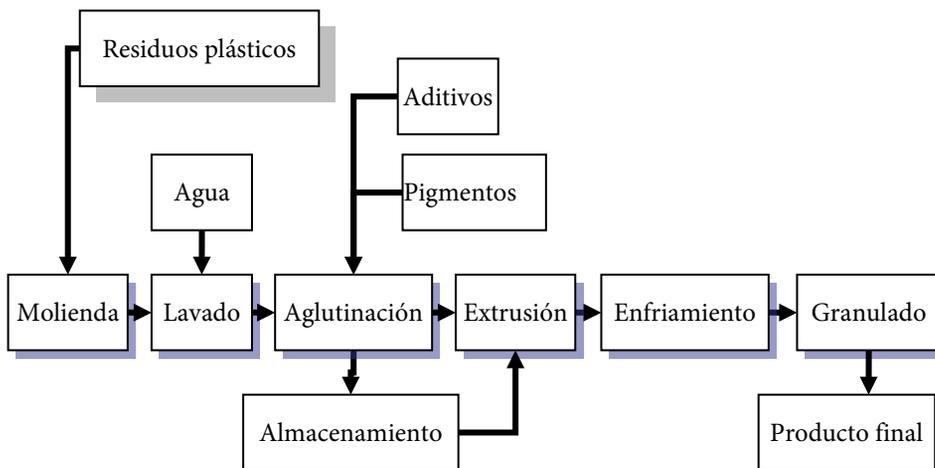


Figura 1.7. Etapas del proceso de reciclado mecánico

Se debe resaltar que el reciclado mecánico tiene una serie de limitaciones importantes, aparte de las ya mencionadas: factibilidad sólo en materiales termoplásticos y necesidad de separación. Por un lado, los plásticos sufren una pérdida gradual de sus propiedades tras varios ciclos. Por otra parte, los plásticos contienen aditivos, pegamentos, adhesivos, tintas y contaminantes varios, que pueden causar problemas a la hora de reciclar. Por último, no hay que olvidar que es un proceso costoso y energéticamente intenso, y que la viabilidad económica está determinada por: los costes de recolección, transporte y procesado y el precio del producto, que depende del tipo de plástico, su grado de calidad y las condiciones del mercado, ya que entra en competencia con los plásticos vírgenes [23].

1.4.3.2 Reciclado químico

El reciclado químico involucra la transformación de los residuos plásticos mediante reacciones químicas para obtener productos que pueden ser sus respectivos monómeros, u otros hidrocarburos que pueden ser usados en petroquímica o como combustibles.

Despolimerización química o solvólisis

Es un proceso que involucra la reacción química de los residuos plásticos con agentes químicos que atacan los enlaces débiles de los polímeros, para dar como productos sus respectivos monómeros. Este proceso sólo es aplicable a los polímeros de condensación que contienen heteroátomos, lo que facilita la ruptura molecular, de forma tal que se recuperan sus respectivos monómeros. En la Tabla 1.2 se presentan algunos de los estudios más relevantes con respecto a la aplicación de este proceso al reciclado de plásticos.

Craqueo térmico o pirólisis

Consiste en la degradación de los materiales poliméricos por calentamiento y en ausencia de oxígeno. Se obtienen tres tipos de productos: gases, hidrocarburos (HC) líquidos y *char*. El proceso de pirólisis puede ser orientado hacia la producción de ceras o hacia hidrocarburos de bajo peso molecular, que podrían ser monómeros o materias primas de nuevos plásticos, fibras sintéticas y lubricantes. En la Tabla 1.3 se resumen algunos de los principales estudios de pirólisis de plásticos.

Tabla 1.2. Resumen de estudios de despolimerización química de plásticos

| Proceso | Plástico | Operación | Productos | Ref. |
|------------------------------|----------|--------------------------|--|---------|
| Metanólisis (metanol) | PET | 453–553 K 2–4 MPa | Tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG) | [24-26] |
| | PC | 348–453 K 2–25 MPa | Bisfenol A y dimetilcarbonato | [27] |
| Hidrólisis (agua) Neutra | PET | 473–573 K 1–4 MPa | Ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG) | [28] |
| | | 573–603 K | ϵ -caprolactama y ϵ -ácido aminocaproico | [29] |
| | Nylon 6 | P sub- y supercrítica | | |
| | PC | 403–573 K | Fenol, bisfenol A y p-isopropenilfenol | [30] |
| | PUR | 523–573 K 10–20 MPa | Poliol y diamina | [31] |
| Ácida | PET | 343–473 K P atm. | Ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG) | [32] |
| Alcalina | PET | 483–523 K 1,4–2 MPa | Sales de tereftalato (TPA ₃ Na ₂ , TPA ₃ K ₂) y EG | [33,34] |
| Amonólisis (amoníaco) | PET | 343–453 K | Amina del ácido tereftálico | [35,36] |
| Glicólisis (etilenglicol) | PET | 453–533 K P atm. | Tereftalato de bis(2- hidroxietilo) (BHET) | [37-39] |

La distribución de productos depende de la naturaleza de los residuos plásticos, de las condiciones de operación (tiempo de residencia, presión y temperatura) y del tipo de reactor utilizado. El tipo de plástico y, en el caso de mezclas, su composición, afectan a la distribución de productos. Cada tipo de plástico se descompone en la pirólisis primaria en productos relacionados con su estructura química (monómeros y oligómeros); adicionalmente, la presencia de heteroátomos en la estructura conlleva la formación de compuestos indeseados.

Tabla 1.3. Estudios de pirólisis de plásticos a nivel de laboratorio

| Plástico | T [K] | Productos | Ref. |
|--|----------|---|---------------|
| LDPE, HDPE | 573–1023 | <i>n</i> -parafinas y 1-olefinas (ceras), que evolucionan a líquidos (aromáticos), gases y <i>char</i> | [40-44] |
| PP | 623–1023 | Monómero y oligómeros, que degradan a gases y líquidos (olefinas, parafinas y aromáticos) | [42,44,45] |
| PS | 633–823 | HC aromáticos, destacan monómero (estireno), dímeros y trímeros | [42,43,45,46] |
| PVC | 773–1013 | HCl, gases combustibles, HC líquidos (benceno y aromáticos clorados) y <i>char</i> | [42,47-49] |
| PMMA | 653–873 | Monómero (metilmetacrilato) | [42,50,51] |
| Residuos plásticos de envases y embalajes | 723–1023 | HCl, gases combustibles, HC líquidos (aromáticos y olefinas y HC clorados) y <i>char</i> . El contenido de Cl que aporta el PVC representa un problema de calidad del producto | [42,52-58] |
| Residuos plásticos de automoción | 773–1073 | HBr, gases combustibles, HC líquidos (aromáticos y olefinas) y <i>char</i> . Problemas de calidad en los productos debidos al S, Cl y metales pesados presentes en los residuos | [59-61] |
| Residuos plásticos de aparatos eléctricos y electrónicos | 573–1073 | HBr, gases combustibles, HC líquidos (aromáticos, compuestos con heteroátomos como Cl, Br, N y O), <i>char</i> y metales. Pueden producirse bifenil éteres polibromados (PBDE/Fs) que son nocivos para la salud | [62-66] |

Con respecto a las condiciones de operación, las altas temperaturas favorecen la conversión y el rendimiento hacia productos gaseosos (C_2 - C_4), HC aromáticos y *char*. Asimismo, las altas presiones promueven reacciones de condensación, produciendo mayores rendimientos de productos pesados y, finalmente, mayores tiempos de residencia fomentan reacciones secundarias que se

traducen en incremento de los rendimientos de *char* y de gases en decremento de la fracción líquida [4,67].

Dentro de los sistemas de reacción que se han utilizado en los estudios de pirólisis de residuos plásticos, cabe destacar que los primeros trabajos se realizaron por termogravimetría [48] pero posteriormente han evolucionado hacia reactores tipo tanque agitados [43,45,49,55,59,60] y reactores de lecho fluidizado [41,42,44,46,50,52-54,56-58]. Los cambios en los sistemas de reacción obedecen principalmente a mejorar la transferencia de calor y a optimizar los tiempos de residencia.

La principal ventaja de esta tecnología radica en la capacidad para reciclar residuos que contienen mezclas de varios tipos de plásticos o con altos niveles de contaminantes, que mediante reciclado mecánico u otros procesos no podrían ser gestionados [4]. Por otro lado, como desventajas se puede mencionar que los heteroátomos y metales alteran los productos y, por tanto, se requiere de instalaciones adicionales, previas o posteriores a la pirólisis, para evitar la formación de productos indeseables o mejorar la calidad del producto. Por otro lado, la naturaleza química de los productos hace difícil su comercialización, razón por la cual un proyecto de este tipo generalmente está sujeto a proyectos de mayor envergadura.



Craqueo catalítico

Consiste en la degradación térmica de los polímeros, pero asistida por catalizadores. Son muchos los estudios de craqueo catalítico que se encuentran en

la bibliografía. En general, se puede hablar de tres grandes grupos de catalizadores: básicos, ácidos amorfos (sílice-alúminas) y ácidos cristalinos (zeolitas).

En primer lugar, los pocos estudios de craqueo sobre catalizadores básicos han estado motivados por la determinación del papel de los óxidos metálicos en la degradación, ya que algunos de estos óxidos están presentes como aditivos de los plásticos. El efecto de estos catalizadores en el proceso es un mayor rendimiento de la fracción de líquidos comparada con el proceso térmico, que en el caso de poliestireno se traduce en una mayor selectividad hacia el monómero [68].

Por otro lado, la gran mayoría de estudios se han enfocado en el uso de catalizadores ácidos como vía de degradación de los residuos plásticos, dada su capacidad de romper enlaces C-C. Los estudios de catalizadores amorfos (sílice-alúminas) han permitido observar que el proceso de degradación sobre catalizadores ácidos podría realizarse a menores temperaturas, presentando mayores velocidades de reacción y produciendo mayores rendimientos a hidrocarburos de bajo peso molecular, con respecto al proceso térmico [68-72]. Sin embargo, actualmente, con el auge de las zeolitas, los estudios de craqueo de residuos plásticos se han centrado en este tipo de materiales. En la Tabla 1.4 se presenta alguno de los estudios más interesantes acerca de la degradación de plásticos sobre diferentes tipos de zeolitas.



Gasificación

Este proceso se refiere a la oxidación parcial de los residuos plásticos a altas temperaturas, entre 1073 y 1673 K, bajo condiciones de oxidación pobres, con vapor, CO₂, o por debajo del oxígeno estequiométrico requerido.

Tabla 1.4. Estudios de craqueo de residuos plásticos sobre zeolitas

| Plástico | Zeolita | T [K] | Productos | Ref. |
|--|---------|---------|--|------------|
| PE | ZSM5 | 613–773 | Gas (50–70 %), líquido (30–50 %) | [71,73-76] |
| | Y | 773–823 | Líquido (40–60 %), gas (30–40 %) | [75-77] |
| | BEA | 673–823 | Líquido (40–70 %), gas (30–60 %) | [76,78] |
| | MOR | 693 | Gas (40–70 %), líquido (30–60 %) | [79] |
| PP | MCM41 | 633–763 | Líquido (60–90 %), gas (0–15 %) | [71,80,81] |
| | ZSM5 | 633–703 | Gas (50–70 %), líquido (25–50 %) | [82,83] |
| | Y | 633–653 | Líquido (50–80 %), gas (10–40 %) | [82,84] |
| | MOR | 633 | Gas (60 %), líquido (25 %) | [82] |
| PS | MCM41 | 633 | Líquido (60 %), gas (25 %) | [82] |
| | ZSM5 | 648–673 | Líquido (70–75 %), residuo y gas | [85,86] |
| | Y | 648–673 | Líquido (70–85 %), residuo y gas | [87,88] |
| Residuos plásticos de envases y embalajes | MCM41 | 648–673 | Líquido (60–85 %), residuo y gas | [85,89] |
| | ZSM5 | 563–703 | La distribución de productos depende de: composición de la mezcla, condiciones de operación y catalizador | [90,91] |
| | MOR | | | |
| Residuos plásticos de automoción | ZSM5 | 773 | Alimentación rica en poliolefinas produce: líquido (55 %) y gas (28 %) y coque | [59] |
| | ZSM5 | 713 | Alimentación contiene Br y Sb. Se reduce la producción de compuestos orgánicos bromados, pero no el bromuro de antimonio | [92] |
| Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos | Y | | | |
| | AlSBA15 | 693 | Alta selectividad hacia gases (60 %) usando la zeolita nanocristalina HZSM5 | [93] |
| | ALMCM41 | | | |
| Residuos de agricultura | HZSM5 | | | |

El producto principal es gas de síntesis, CO y H₂, que puede ser utilizado como materia prima en diferentes procesos, síntesis de metanol o amonio, como combustible de pilas, o en Fischer–Tropsch para combustibles sintéticos. Otros productos del proceso son CH₄, C₂H₆, CO₂ y *char/tar*. Los estudios más relevantes acerca de gasificación de los residuos plásticos se presentan en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Resumen de los principales estudios de gasificación de residuos plásticos

| Plástico | T [K] | Proceso | Ref. |
|--|-----------|---|--------------|
| PE | 973–1173 | Reformado catalítico con vapor en reactor de lecho fijo, catalizador: NiO/ γ -Al ₂ O ₃ y gas de arrastre: N ₂ | [94] |
| HDPE | 913–1123 | Gasificación en reactor de lecho fluidizado con Aire/N ₂ | [95] |
| HDPE | 1073–1123 | Pirólisis-reformado catalítico con vapor en lecho fijo, catalizador: Ni-Mg-Al y gas de arrastre: N ₂ | [96] |
| PP | 1073–1123 | Pirólisis-reformado catalítico con vapor en lecho fijo, catalizador: Ni-Mg-Al y gas de arrastre: N ₂ | [96] |
| PP | 843–903 | Lecho fijo, pirólisis-reformado catalítico con vapor, catalizador: Ru/ γ -Al ₂ O ₃ y N ₂ como gas de arrastre | [97] |
| PP | 973–1223 | Gasificación en reactor de lecho fluidizado con Aire | [98] |
| PS | 1073–1123 | Pirólisis-reformado catalítico con vapor en lecho fijo, catalizador: Ni-Mg-Al y gas de arrastre: N ₂ | [96] |
| PS | 973–1173 | Reformado con vapor | [99] |
| Residuos plásticos de envases | 1073–1123 | Pirólisis-reformado catalítico con vapor en lecho fijo, catalizador: Ni-Mg-Al y gas de arrastre: N ₂ . Se requiere especial atención al Cl del PVC | [96,100,101] |
| Residuos plásticos de automoción | 863–1673 | Gasificación-combustión a 1673 K, produce escoria vitrificada inerte y las altas temperaturas destruyen los compuestos halogenados potencialmente peligrosos | [102,103] |
| Residuos plásticos de aparatos eléctricos y electrónicos | 973–1473 | Gasificación a alta temperatura para evitar la emisión de dioxinas cloradas y bromadas, y furanos. La mayor cantidad de Br sale con los productos gaseosos y los metales quedan en el residuo | [104,105] |

La gasificación está siendo usada en el mundo desde hace más de medio siglo, y está basada en procesamiento de carbón y petróleo. Sin embargo, en los últimos años se han considerado otra serie de materiales para alimentación del proceso, entre ellos los residuos plásticos, pero los requerimientos administrativos y legislativos han causado que la tecnología no se implemente más ampliamente.

De forma general, de acuerdo con los estudios de la Tabla 1.5, se observa que las variables que más influyen en el proceso son la temperatura, la relación catalizador/plástico y, en el caso del reformado con vapor, la relación vapor/plástico.

En primer lugar, el incremento de la temperatura produce mayores conversiones y rendimientos de la fracción gas, especialmente de los productos de mayor interés: H_2 y CO , en decremento de la fracción de *char/tar*. Esta variable es también importante desde el punto de vista medioambiental, ya que se requiere que los productos de la fracción gas pasen por una etapa de alta temperatura, superior a 1473 K, para degradar las dioxinas y furanos que se hayan producido.

Con respecto a la relación catalizador/plástico, cabe destacar que el proceso catalítico mejora el rendimiento de H_2 en comparación con el proceso térmico. Sin embargo, con el incremento de esta variable no se observan grandes cambios en la distribución de productos, sino que sólo decrece la formación de coque.

Finalmente, el incremento de la relación vapor/plástico no tiene mucha influencia en el rendimiento de H_2 , pero sí causa un decremento en el rendimiento de CO y un incremento en el de CO_2 .

Agente reductor en altos hornos

Se puede considerar como una variación de la gasificación, y se trata de la producción de gas de síntesis y calor en el proceso de reducción de mineral de hierro para obtener acero, en altos hornos. El papel de los residuos plásticos en el proceso es el de agente reductor, remplazando a hidrocarburos líquidos pesados, coque o carbón.

En la pasada década, este proceso despertó el interés del sector siderúrgico, ya que los hornos de gran capacidad podrían llegar a consumir hasta 150000 toneladas de residuos plásticos por año, con una eficiencia energética del 80 %, y sin representar grandes riesgos para el ambiente. Algunos casos exitosos alrededor del mundo son: Bremen Steel Company, en Alemania; Voestalpine AG, en Austria; POSCO, en Corea; JP Steel Plantech Co. y NKK Corp., en Japón; y, más recientemente, un alto horno en la India [67]. Dentro de las desventajas que se conocen a este proceso se pueden mencionar los mayores costes, y la relativamente baja capacidad de combustión de los plásticos comparados con los combustibles tradicionales.

Hidro craqueo

El proceso de hidro craqueo de residuos plásticos involucra la degradación de macromoléculas en presencia de hidrógeno y generalmente sobre catalizadores bifuncionales. El proceso no ha sido tan ampliamente estudiado como el craqueo térmico y catalítico o la gasificación, pero los resultados de los estudios realizados son prometedores, ya que podría mejorar la calidad de los productos de degradación.

En la Tabla 1.6 se presentan los estudios más relevantes de hidrocrqueo catalítico de plásticos, en los cuales, usando diferentes tipos de reactores, se ponen en contacto plástico, catalizador e hidrógeno.

Tabla 1.6. Estudios de hidrocrqueo directo de plásticos

| Plástico | Catalizador | Descripción del estudio | Ref. |
|-----------------------------|---|---|-------|
| PE | PtHZSM5 PtHY PtHMCM41 | Reactor tubular. 373–673 K y flujo de H ₂ . Hay incremento en rendimiento de parafinas respecto al proceso sin H ₂ | [106] |
| HDPE | TiCl ₃ HZSM5 | Reactor autoclave. 673–708 K y 7 MPa. El proceso catalítico produce mayores rendimientos de productos de interés, líquidos y gases | [107] |
| HDPE | KC-2600 NiHSiAl NiMoHSiAl | Reactor tubular. 648 K y 7 MPa. Los catalizadores bifuncionales son más efectivos para la degradación de HDPE | [108] |
| PP | NiMoZ NiMoZNb ₂ O ₅ NiMoZAl ₂ O ₃ NiMoZHY | Reactor tubular. 603 K y flujo de H ₂ . Mezcla de soportes con Z, zeolita natural, HY y Nb ₂ O ₅ , favorecen conversión y rendimiento de fracción C ₅ –C ₆ . Por el contrario, la Al ₂ O ₃ desfavorece la conversión de PP | [109] |
| LDPE, HDPE y PP | DHC-8 Hydrobon | Autoclave. 648–723 K y 5 MPa. El catalizador bifuncional presenta mayor actividad en reacciones de craqueo que el catalizador de hidrogenación, pero el de hidrogenación disminuye las olefinas en el producto final | [110] |
| HDPE, PP y PS | PtZrO ₂ /SO ₄ NiZrO ₂ /SO ₄ PtZrO ₂ /WO ₃ | Autoclave. 598–648 K y 8,2 MPa. Los óxidos sulfatados y con Pt presentan mayor rendimiento de gases, pero en la fracción líquida hay más isoparafinas | [111] |
| PE, PP, PS, PET y PVC | PtHY, HY modificada | Autoclave. 583–683 K y 6 MPa. La mayor parte de los productos son C ₃ –C ₉ , y la distribución cambia dependiendo de la alimentación y las condiciones de operación | [112] |

En términos generales, se observan mayores rendimientos y una mejor calidad de los productos finales, básicamente menor contenido de olefinas y más isoparafinas, que en los procesos de craqueo catalítico y térmico. Sin embargo, es evidente que hay restricciones en transferencia de masa, ya que las reacciones son más complejas e involucran tres fases: gas, líquido y sólido.

Una de las estrategias que se han planteado para disminuir el efecto de las resistencias en la transferencia de masa es el hidrocraqueo de los plásticos en disolución. En la Tabla 1.7 se resumen trabajos de hidrocraqueo de plásticos disueltos. Se utilizan disolventes orgánicos en estudios de laboratorio; sin embargo, algunos investigadores han disuelto el plástico en corrientes de refinería para su coprocesamiento.

Esta última opción es interesante, ya que involucra a grandes plantas capaces de reciclar gran cantidad de residuos. Por el contrario, la desventaja de las corrientes de refinería radica en la localización de las plantas y, en muchos casos, el transporte de los residuos incrementa los costes.

Tabla 1.7. Estudio de hidrocraqueo de plásticos disueltos

| Plástico | Catalizador | Descripción del proceso | Ref. |
|---------------------|------------------------|---|----------------|
| PS en benceno | FeO ₃ | Autoclave. 443–513 K y 0–0,7 MPa y 5–15 % de PS. A bajas concentraciones de PS no hay resistencias de transferencia de masa | [113] |
| PE, PP y PVC en VGO | DHC-8 HZSM5 CoAc | Autoclave. 698–723 K, 6,5 MPa y 20 % de plástico. El efecto de coprocesar plásticos con VGO es un incremento del rendimiento de la fracción líquida y la formación de ceras. También se observó que los compuestos clorados afectan a la actividad de los catalizadores | [114] [115] |

Otra estrategia estudiada consiste en el procesamiento en varias etapas: una primera etapa de degradación del polímero, mediante pirólisis térmica, seguida de una o varias etapas con los siguientes procesos con hidrógeno: hidrotratamiento, hidrocrackeo y/o hidroreformado, para mejorar la calidad de los productos, de tal manera que pudiesen ser comercializados como combustibles, gasolina o diésel. En la Tabla 1.8 se resumen los estudios reportados en la bibliografía al respecto de esta estrategia.

Tabla 1.8. Estudios de hidrocrackeo de plásticos en varias etapas

| Plástico | Catalizador | Descripción del proceso | Ref. |
|--|---|---|-------|
| Mezcla de plásticos | NiMoZAl ₂ O ₃ | Microreactor tubular con bombeo. 643–703 K y 7 MPa. Pirólisis-hidrocrackeo. El producto mayoritario fue gasolina | [116] |
| Mezcla de plásticos | NiMoAl ₂ O ₃ NiMoZAl ₂ O ₃ | Reactor continuo de lecho fijo. 623–723 K y con H ₂ /alimentación de 4,7·10 ⁴ cm ³ ·L ⁻¹ Hidrotratamiento efectivo para eliminar N, e hidrocrackeo para obtener gasolina | [117] |
| PS | NiMOSiO ₂ Al ₂ O ₃ | Autoclave. 703–723 K y 2,7 MPa. Pirólisis-hidrocrackeo. Los catalizadores sulfatados fueron los más activos | [118] |
| LDPE | NiHBea | Autoclave. 523–623 K y 0,5–4 MPa. Pirólisis-hidrocrackeo. Proceso efectivo para reducción de olefinas e incremento de isoparafinas y producción de gasolinas | [119] |
| LPDE | NiHZSM5 NiHBea NiALMCM41 NiSBA15 | Autoclave. 583 K y 2 MPa. Pirólisis-hidroreformado. Tan solo el NiHZSM5 no fue efectivo para la completa hidrogenación de olefinas. Las zeolitas promovieron reacciones de aromatización e isomerización | [120] |
| Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos | DHC-8 Metal/AC | Autoclave. 623 K y 6,5 MPa. Pirólisis-hidrogenación. Se presentó desactivación del DCH-8, mientras que el metal soportado en carbón activo fue efectivo para craquear y eliminar impurezas del aceite de pirólisis | [121] |

La previa degradación de los plásticos produce compuestos de mucho menor peso molecular y una viscosidad sustancialmente más baja que los plásticos fundidos. Por lo tanto, las resistencias de transferencia de masa se minimizan para la etapa de hidrotratamiento. Adicionalmente, como anotamos en el apartado de la pirólisis, sus productos tienen un alto contenido de olefinas y pueden contener compuestos con heteroátomos, características que son mejoradas por medio del hidrotratamiento sobre catalizadores. Sin embargo, algunos de estos heteroátomos causan envenenamiento de algunos catalizadores.

De forma general, se puede extraer de los estudios referenciados cómo se ve afectado el proceso con la variación de las condiciones de operación y con las características de los catalizadores. En la Tabla 1.9 se presenta el efecto de las variables más relevantes sobre los productos.

1.4.4 Recuperar

Son operaciones que tienen como objetivo la recuperación de la energía contenida en los residuos plásticos. Las plantas incineradoras alimentan los residuos como combustible directo, aprovechando su elevada capacidad calorífica, para generar energía.

Si bien es cierto que la incineración de residuos plásticos reduce la necesidad de vertederos para los residuos plásticos, hay que tener en cuenta que este proceso involucra cierto impacto sobre el medio ambiente. Se puede incluir aquí la producción de sustancias peligrosas que podrían ser emitidas a la atmósfera, tales como compuestos orgánicos volátiles, material particulado, metales pesados, compuestos poliaromáticos, dibenzofuranos policlorados y dioxinas [122,123].

Tabla 1.9. Factores que afectan al hidro craqueo catalítico de plásticos

| Factor | Efecto |
|--------------------------------|--|
| Composición de la alimentación | Cada plástico rompe primariamente de acuerdo a su estructura, pero adicionalmente en el hidro craqueo se llevan a cabo reacciones secundarias que dependen del tipo de producto intermedio de degradación del plástico [111] |
| Temperatura | La temperatura favorece la degradación de los plásticos y las reacciones de deshidrohalogenación, deshidronitrificación, craqueo secundario y aromatización [110,117-119] |
| Presión H ₂ | Favorece la degradación de plásticos y las reacciones de hidrogenación de olefinas y aromáticos [119] |
| Cantidad de catalizador | Dentro del rango estudiado, el incremento de catalizador favorece todas las reacciones involucradas en el proceso de hidro craqueo [119] |
| Tiempo de reacción | Mayores tiempos de reacción implican mayor avance en la reacciones; esta variable pasa por un óptimo, después del cual el rendimiento de gases aumenta gradualmente y los productos dejan de tener interés comercial [117,119] |
| Tipo de soporte | Los soportes ácidos favorecen las reacciones de ruptura de enlaces C-C, reacciones de aromatización, y formación de coque. Destacan los óxidos mixtos [111] y las zeolitas [106,108,119,120] |
| Tipo de metal | Se ha comprobado la actividad de Co [114,115], Ni y Mo sulfatados [108,109,119,120] y Pt [106,111]. Este tipo de centros son importantes en las reacciones de hidrogenación e isomerización |

El gran reto de las incineradoras consiste en el diseño óptimo de procesos que minimicen la formación de sustancias peligrosas, considerando todos los medios que permitan un control adecuado de la contaminación, a la vez que mantengan una alta eficiencia energética en el proceso. Actualmente las tecnologías disponibles permiten la cogeneración de electricidad y calor, con la condensación de gases de salida, que dan lugar a una eficiencia y una recuperación de energía neta elevadas [124].

1.4.5 Desechar

La forma tradicional por la cual se han gestionado los residuos es su deposición en vertederos durante el tiempo que transcurre su degradación. Sin embargo, esta alternativa presenta una serie de impactos negativos para el medio ambiente, de forma que actualmente se busca evitar la gestión de los residuos plásticos mediante este sistema.

Dentro de las desventajas que tiene esta alternativa, los residuos plásticos ocupan mucho volumen, debido a su baja densidad, lo que, sumado a su baja biodegradabilidad, dan como resultado largos tiempos de almacenamiento y, por tanto, un aumento en las necesidades de terreno para vertederos. Adicionalmente, durante este tiempo en vertederos los plásticos presentan impacto visual, generación de olores, producción de compuestos líquidos peligrosos, a través de los lixiviados, y gases de efecto invernadero, que se emiten a la atmósfera con graves consecuencias en el calentamiento global. Finalmente, es una operación que no involucra recuperación alguna de materia o energía, por lo que se desaprovecha todo el contenido energético de estos materiales residuales.

1.5 ASPECTOS LEGALES DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS

En el año 2008 las instituciones de la Unión Europea establecieron una Directiva Marco sobre residuos, *2008/98/CE* [125], en la cual se regulan las prácticas de la gestión de residuos en el territorio comunitario. Esta directiva significó un fuerte impulso para el uso eficiente de los recursos, con el fin de reducir la disposición final de residuos en vertederos. La Directiva establece la

jerarquía de una serie de pasos, para ser aplicados en la gestión favorable de los residuos respecto al medio ambiente, previo análisis del ciclo de vida y sin dejar de lado su viabilidad económica y técnica. La prioridad establecida en la norma es reducir, reusar, reciclar y recuperar antes de que los residuos terminen en vertederos

La Directiva de los residuos se complementa indirectamente con directivas más específicas de acuerdo al tipo de residuos, su transporte, al uso de productos reciclados, y al comercio de residuos plásticos.

En lo concerniente a los envases y residuos de envases, el sector está regulado por la Directiva *1994/62/CE* [126] con su respectiva enmienda *2004/12/CE* [127] y buscan reducir el impacto ambiental de este tipo de residuos. Esta directiva establece como objetivo vigente hasta 2014, el reciclaje del 22,5 % en peso de plásticos, contando exclusivamente el material que se vuelve a transformar en plástico. Adicionalmente, la legislación de este sector se complementa con la Directiva *2008/98/CE*, en la que se ha establecido como objetivo para 2020, la reutilización o reciclaje de, al menos, el 50 % de los residuos de papel, metal, vidrio y plástico recogidos en los hogares.

Posteriormente se aprobó la Directiva *2012/19/UE* [128] que regula el sector de los aparatos eléctricos y electrónicos, la cual deroga la Directiva *2002/96/CE* [129]. Esta directiva pretende mejorar el comportamiento medioambiental de todos los agentes implicados en el ciclo de vida de los materiales de este sector, en particular en lo referente a la recogida y tratamiento de los residuos. La directiva fija ciertos requerimientos de diseño y fomenta la cooperación entre productores y recicladores con el fin de facilitar la reutilización,

el desarmado y la valorización de este tipo de residuos. Por otro lado, se establecen categorías de los residuos, de acuerdo al tipo de aparato y tamaño, y se fijan objetivos de acuerdo a las mismas: entre 2012 y agosto de 2015 los productores deben valorizar una fracción que varía entre el 70 y 80 % y reciclar una fracción entre el 50 y 70 % del peso medio del aparato, dependiendo de la categoría. Los objetivos a partir de agosto de 2015 consisten en incrementar los del periodo anterior un 5 %. También se establece que los residuos de este tipo se deben recoger de manera separada a los residuos domésticos y se fija como objetivo de recogida un 45 % para 2016 y un 65 % para 2019 del peso promedio de los aparatos que se ponen en el mercado en los tres años anteriores o un 85 % de los aparatos fabricados en el territorio.

La Directiva 2000/53/CE [130] se aplica a los vehículos al final de su ciclo de vida, con el fin de disminuir la cantidad de residuos, e incentiva a los productores a reducir el uso de sustancias peligrosas, diseñar y construir vehículos que faciliten el reciclado y la reutilización y a usar materiales reciclados. Los objetivos fijados para el 2015 son reusar y valorizar, del material del vehículo incluyendo plásticos, un mínimo del 95 %, y reusar y reciclar un 85 % del peso medio por vehículo por año.

La Unión Europea (UE) tiene actualmente como política que los residuos plásticos puedan ser comercializados para reciclaje y valorización, y se regula el transporte bajo el Reglamento CE N° 660/2014 [131]. Los controles aplicados a los residuos dependen del destino: entre países de la UE, a otros países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), o a países no miembros de la UE ni de la OCDE; siendo los más restrictivos éstos últimos. La

lista de residuos plásticos que pueden ser transportados es amplia e incluye los plásticos más usados.

1.6 SITUACIÓN ACTUAL DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS

El impulso a la mejora continua de la gestión de los residuos plásticos que ha significado la legislación comunitaria es evidente. En la Figura 1.8 se presenta una visión global del destino final de los residuos producidos en el conjunto del territorio comunitario durante los últimos años. Se observa una tendencia creciente en lo concerniente al reciclado y la recuperación energética, en contraste con la disminución de la cantidad de residuos que termina en vertederos [3,7,14,132].

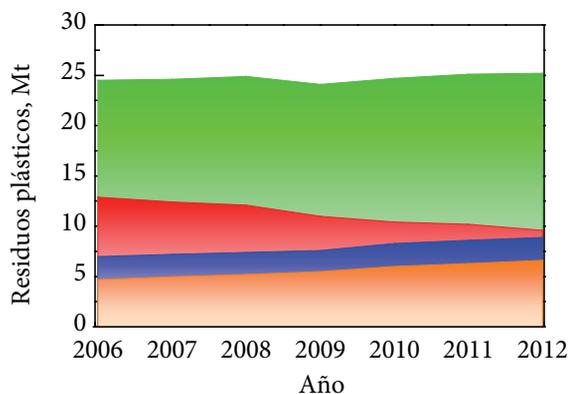


Figura 1.8. Tendencia de la gestión de residuos plásticos en Europa. Clave: ■, generación de residuos plásticos; ■, reciclado; ■, recuperación de energía; ■, vertederos

Los datos del 2013 cifran en un 62 % la tasa de recuperación de residuos plásticos, dejando en un 38 % la cantidad de plásticos residuales depositados en vertederos. De la fracción de residuos recuperados, los que se reciclaron

representan un 26 %, frente al 36 % que corresponde a la recuperación de energía [3]. La meta establecida en la Directiva Marco de gestión de residuos para el 2020 está al alcance de todos, ya que se ha alcanzado en el 70 % de los países de la UE.

Para efectos de comparación de las estadísticas de la UE con otras regiones, se ha encontrado que Japón, pionero en la implementación de legislación, actualmente presenta una alta tasa de recuperación de residuos plásticos, 77 %, distribuida entre un 23 % de reciclaje y un 54 % de recuperación energética [133]. En el lado opuesto, se encuentran los Estados Unidos, que tienen una tasa de reciclaje del 8 % y donde los vertederos e incineradoras continúan siendo el principal destino para los residuos plásticos [134]. Finalmente, durante los últimos años China ha revolucionado en muchos aspectos el mundo del reciclaje. Se estima que la tasa de recuperación de plásticos ha alcanzado el 25 % [135], motivada más por razones económicas que medioambientales, ya que a través del reciclaje de residuos plásticos, de origen local e importado, está buscando mitigar la dependencia del país de los polímeros vírgenes demandados.

La Tabla 1.10 resume algunos indicadores cualitativos, en diferentes regiones estratégicas. Parece claro que, para encaminarse hacia una gestión de los residuos que sea amigable con el medio ambiente, se requiere de la implicación tanto de consumidores como del gobierno a través de la legislación.

Tabla 1.10. Implicación de gobiernos y consumidores en la gestión de residuos plásticos

| | Unión Europea | Japón | Estados Unidos | China |
|--------------------------|----------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| Interés del consumidor | Alta | Alta | Moderada | Baja |
| Implicación del gobierno | Alta | Alta | Baja | Baja |

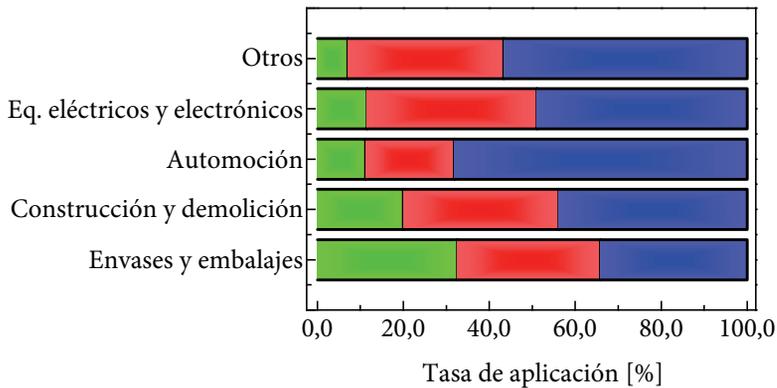


Figura 1.9. Gestión de residuos en Europa por sectores. Clave: ■, reciclaje; ■, recuperación energética; ■, vertederos

Discriminando de acuerdo al tipo de sector donde se generan los residuos, en la Figura 1.9 se presenta la forma en la que se están gestionando en el conjunto de la UE [136].

Se observa que el sector con mayor tasa de recuperación de residuos es el de envases y embalajes con un 66 %, seguido por los sectores de los residuos de construcción y demolición con un 56,2 %, y residuos de equipos eléctricos y electrónicos con un 51,1 %. El sector con menor recuperación es el de automoción con 31,9 %. Es importante destacar que el sector de los envases y embalajes congrega un 63 % del total de los residuos plásticos recogidos, y los otros sectores mencionados tan sólo representan el 5 % cada uno [136].

Comparando estas tasas de reciclaje de plásticos con los objetivos fijados en cada una de las directivas presentadas en la sección 1.5, se deduce que la gestión de los residuos de envases y embalajes actualmente ya cumple con lo fijado para el 2020 en la respectiva directiva. En el sector de la automoción, los objetivos se dan

con respecto al peso del aparato. Teniendo en cuenta que desde el punto de vista de densidad de los materiales y rentabilidad, el reciclado de plástico podría verse desfavorecido, es posible que se alcancen los objetivos sin intensificar el reciclado de los plásticos en este sector. Finalmente, el sector de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, donde los objetivos también son globales, pero teniendo en cuenta que la proporción de materiales plásticos es alta, a medida que la recogida de residuos se intensifique se requerirán esfuerzos adicionales en el reciclaje para cumplir los objetivos fijados.

De los datos actuales de gestión de residuos plásticos en la UE y en otros países desarrollados, se puede ver que, si bien las tasas de recuperación de los residuos son altas en determinados ámbitos, la alternativa de la recuperación energética se está imponiendo por encima del reciclaje. Adicionalmente, profundizando en los indicadores, encontramos que el reciclaje es mayoritariamente mecánico, ya que el químico es inferior al 2 % del total [3].

De las diferentes alternativas de reciclaje químico expuestas en la Sección 1.4.3.2, algunas iniciativas han conseguido trascender fuera de los laboratorios.

Tecnologías como KWU, DBA, Kobe Steel, PYROLEQ, ConTherm y PKA están basadas en la pirólisis usando hornos rotatorios, mientras otras como Akzo, Ebara y NKT lo hacen mediante reactores de lecho fluidizado. Bajo estas tecnologías, se han construido plantas que se mantienen operativas en Europa y Japón, con capacidad de hasta 100 kt por año, para procesar residuos plásticos municipales y de automoción. Dado que el producto no tiene calidad comercial, el proceso se complementa con cámaras de combustión de gases con el fin de

producir energía y/o calor, o con reactores de gasificación para producir gas de síntesis [67,137,138].

Por otro lado, Fuji es una tecnología Japonesa basada en el craqueo a baja temperatura, 673 K, de residuos poliolefínicos sobre catalizadores basados en zeolita ZSM5 y con pretratamiento a 523 K para producir 80 % de hidrocarburos líquidos, 15 % de gases y el restante 5 % son sólidos. La capacidad de la planta es de 5 kt por año y actualmente se mantiene operativa. Otros procesos como Kentucky, Amoco, Mazda, o Nikon están desarrollados a escala planta piloto para el tratamiento de diferentes tipos de residuos plásticos [67].

Basados en el proceso de gasificación, existen plantas operativas, tales como Laubag, que coprocesa residuos plásticos con biomasa y aceites residuales en un lecho fijo presurizado y con capacidad de 100 kt por año; Union Carbide, por su parte, piroliza y gasifica residuos en una planta de 70 kt año que consta de un horno con tres zonas; Kiener y Babcock-Rohrbach son dos tecnologías que se enfocan hacia el procesamiento de residuos de automoción mediante pirólisis-gasificación, en hornos rotatorios; y finalmente, el proceso Eisenmann procesa residuos plásticos urbanos y de automoción en reactores de lecho fluidizado. A escala de planta piloto, existen muchos procesos con unidades de gasificación, tales como Texaco, Shell, Termoselect, ZSG, Lurgi, HTG, OMV y Veba gasification. Estas tecnologías involucran diferentes etapas y diferentes tipos de reactores en el procesamiento de los residuos plásticos para producir gas combustible y gas de síntesis [67,137,138].

En cuanto al hidrocraqueo, que corresponde al proceso que se aborda en esta tesis, encontramos que, tanto en los estudios de laboratorio como en su

escalado industrial, se ha desarrollado a menor nivel en comparación con los otros procesos. En cuanto a plantas de grandes dimensiones puede citarse la tecnología Veba VCC, cuya configuración incluye una etapa de viscoreducción a 623–673 K y otra de hidrogenación a 673–723 K, y 10 MPa de H₂. La capacidad instalada es de 80 kt por año. Otras tecnologías desarrolladas a nivel de planta piloto son: RWE, que consiste en degradación–hidrogenación, con eliminación del HCl después de la degradación y cuyas condiciones de operación son 673–873 K y 30–40 MPa de H₂; Hiedrierwerke, Böhlen, e ITC son procesos de hidrocraqueo directo de residuos plásticos urbanos, con bajo contenido de PVC, mientras que Freiberg es un proceso diseñado para el hidrocraqueo de residuos que contienen PVC, poliolefinas y PUR. En todos los casos se obtiene un 80 % de hidrocarburos líquidos de naturaleza parafínica y el restante son gases y sólidos [139].

1.7 CATALIZADORES EN EL HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS

De acuerdo con la revisión de la bibliografía respecto al proceso de hidrocraqueo de plásticos, presentada en las Tablas 1.7 y 1.8, se observa que la mayoría de los catalizadores de hidrocraqueo son bifuncionales. Esto se debe a que este proceso involucra otras reacciones, además de las de craqueo, que se llevan a cabo en la superficie de los catalizadores, tales como: hidrogenación, hidroisomerización, ruptura de anillos, o deshalogenación, entre otras. Para que el conjunto de estas reacciones ocurra, se requiere de la presencia tanto de centros ácidos como de centros metálicos en los catalizadores.

El aporte de los centros ácidos está asociado con la función de craqueo y generalmente está determinado por el tipo de soporte; por tal motivo, se han

estudiado materiales como soportes amorfos de sílice–alúmina [108,110,115], óxidos de zirconio [111], alúmina [110] y zeolitas [106,107,109,112,115,116,119–120]. Con respecto a los centros metálicos, asociados con la función de hidrogenación, se usan metales nobles como el paladio y el platino [106,111,112], o metales sulfatados no nobles del grupo 6 como el molibdeno o el wolframio y de los grupos 9–10 como el cobalto o el níquel [108-110,114-116,119,120]. Estos catalizadores corresponden a los materiales que han mostrado mayor actividad para el hidrocrackeo de fracciones del petróleo [140].

La cantidad de metal que se coloca en la superficie del soporte varía entre 0,2 y 15 % en masa del catalizador, dependiendo del metal usado. En los catalizadores industriales, los metales preferidos son Ni, con contenidos entre el 2 y el 5 %, y Pt, con contenidos entre el 0,2 y el 2 % [111]. Por otro lado, en cuanto a la función ácida, las zeolitas son, con mucha ventaja, los materiales más activos, debido a su alta acidez y desarrollo superficial [141].

1.7.1 Zeolitas

Las zeolitas son aluminio–silicatos microporosos cristalinos, formados por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos a través de los átomos de oxígeno de sus vértices. El remplazo de una proporción de los iones Si^{4+} por Al^{3+} introduce cargas negativas que pueden ser compensadas por protones u otros cationes, confiriendo al sólido acidez Brønsted. Centros metálicos con diferente coordinación (tri, tetra, penta o hexacoordinados) pueden funcionar como centros ácidos de Lewis.

Las diferentes maneras por las cuales los tetraedros $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ se pueden unir dan lugar a sistemas de canales internos y cajas en una, dos o tres dimensiones,

generando poros uniformes con diámetros moleculares definidos de manera muy precisa. Las aperturas de canales y cajas vienen definidas por el número de átomos de oxígeno que conforman los anillos que permiten la entrada o forman los canales (anillos de 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 18 o más átomos), dando lugar a zeolitas de poro pequeño (diámetro de poro inferior a 0,5 nm, anillos de menos de 10 miembros), medio (alrededor de 0,55 nm, anillos de 10 y 11 miembros), grande (alrededor de 0,74 nm, anillos de 12 miembros), y ultra-grande (superior a 0,74 nm, anillos con más de 12 miembros), respectivamente.

Siguiendo la definición aceptada por la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) los materiales porosos pueden ser agrupados en tres clases según sus diámetros de poro (d): microporosos, $d < 2,0$ nm; mesoporosos, $2,0 \leq d \leq 50$ nm; y macroporosos, $d > 50$ nm.

1.8 OBJETIVOS

Como se puede ver, durante los últimos años la Unión Europea ha venido publicando una serie de directivas legales en las que se establecen los criterios para la gestión de los residuos, entre los cuales se incluyen los residuos plásticos. Las directivas se han centrado en áreas específicas donde se encuentran residuos con alto contenido de material plástico, como son los sectores de envases y embalajes, de vehículos, y de equipos eléctricos y electrónicos.

Las directivas tienen una visión global enfocada al uso eficiente de los recursos naturales, y establecen criterios para el tratamiento de los residuos de tal forma que se minimice su vertido final y su impacto en el medio ambiente. El reciclado químico (*chemical or feedstock recycling*) de plásticos, que consiste en la

transformación de los residuos mediante procesos químicos para obtener hidrocarburos en un amplio intervalo de tamaño molecular, desde gases hasta ceras, con potenciales aplicaciones como materia prima en la industria petroquímica o como combustible, se sitúa en el conjunto con una prioridad de 3/5. Sin embargo, desde el punto de vista legal sólo se considera reciclado químico a los procesos que reintroducen productos como materias primas a la industria de los polímeros, degradando a un nivel inferior, recuperación, a los procesos que producen combustibles.

Este hecho se está discutiendo actualmente, dado que hay una serie de procesos con ventajas sobre el reciclado químico tal como está establecido actualmente en la legislación, que requieren de un mayor impulso por parte de todos los sectores implicados, ya que permitirían el tratamiento y valorización de residuos que bajo ningún concepto pueden ser reciclados, y por tanto deberían estar en un mismo nivel que el reciclado. Sus ventajas principales son que evitan costosas etapas de limpieza y separación, que permiten el procesamiento de mezclas de plásticos, y que permiten la alimentación de residuos con bajo contenido de material plástico.

En este marco, esta tesis tiene como objetivo general el estudio del proceso de hidrocraqueo catalítico de residuos plásticos, actualmente incluido dentro de la alternativa de recuperación de energía, para obtener hidrocarburos gases y, sobre todo, líquidos. Se trata, además, de optimizar sus características como combustibles, para facilitar su comercialización.

El hidrocraqueo se ha planteado como un proceso en tres fases, gas-líquido-sólido, dada la naturaleza de los reactivos, donde el hidrógeno reacciona

con los plásticos en disolución por acción del catalizador sólido. En este tipo de sistemas, y en cualquier sistema de reacción en que se trabaje con polímeros, las resistencias de transferencia de masa pueden ser importantes. Por ello, se ha establecido como objetivo parcial el estudio de las condiciones de operación en las que las distintas etapas de transferencia de materia se pueden considerar despreciables, y el proceso está controlado por la etapa química.

En el desarrollo de la tesis se ha seleccionado una mezcla de reacción modelo, que consiste en un tipo de plástico, poliestireno, disuelto en un líquido orgánico estable térmicamente en las condiciones del proceso: decahidronaftaleno o decalina. Las condiciones de reacción, por otro lado, vendrán establecidas por el control químico. Estas condiciones, aunque alejadas de la realidad, permitirán, en etapas iniciales, el estudio de algunos fenómenos que atañen al proceso, tales como el mecanismo y la distribución de productos obtenida, y establecer un modelo cinético para describir el proceso, otro de los objetivos parciales de esta tesis. Este modelo, junto con la transferencia de materia, podrá ser empleado en estudios posteriores en el diseño de sistemas a escala real.

Optimizar el proceso implica desarrollar catalizadores más activos y selectivos hacia los componentes que mejoran la calidad de los combustibles. Por ello, un tercer objetivo parcial de este trabajo es diseñar mejores catalizadores para este proceso, trabajando en condiciones de control cinético, y estudiando el hidrocrqueo de polímero virgen en disolución. Los catalizadores deben ser bifuncionales, con centros ácidos y metálicos, para favorecer tanto la ruptura de las cadenas de polímero como la distribución de productos buscada. En relación con esta última, se compararán los procesos térmico y catalítico, para remarcar el efecto del catalizador en la distribución de productos.

Dado que los residuos plásticos reales son más complejos que el polímero virgen, se establece como cuarto objetivo parcial estudiar cómo se ven afectados los catalizadores por alimentar al proceso residuos plásticos reales. Para ello, se comparará la actividad de los catalizadores en el hidrocrqueo del mismo tipo de plástico, virgen y reciclado, en condiciones semejantes. Con el fin de evidenciar diferencias entre plástico virgen y reciclado, se llevará a cabo una caracterización de ambos.

Los resultados obtenidos en esta tesis se discutirán con el fin de establecer conclusiones acerca de las condiciones de operación en las cuales se debe continuar avanzando en el estudio de este tipo de procesos, y qué características de los catalizadores contribuyen a mejorar su actividad y selectividad en el hidrocrqueo de plásticos.

CAPÍTULO 2

MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

2 MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

Este capítulo está dedicado a la descripción de los materiales empleados a lo largo del trabajo. Adicionalmente, se recoge la base teórica, la descripción de los equipos y los procedimientos utilizados en la realización del trabajo experimental.

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Los reactivos empleados en este trabajo, que abarca procedimientos de síntesis, preparación y caracterización de catalizadores y reacciones de hidrocrqueo de poliestireno en disolución se muestran a continuación. En la Tabla 2.1 se muestran los gases, en la Tabla 2.2 los reactivos líquidos y en la Tabla 2.3 los reactivos sólidos.

Tabla 2.1 Reactivos gaseosos utilizados en el trabajo experimental

| Gas | Fórmula | Pureza [% vol.] | Fabricante |
|---------------------|--------------------------------|-----------------|-------------|
| Aire sintético | | 99,999 | Air Liquide |
| Helio | He | 99,999 | Air Liquide |
| Hidrógeno | H ₂ | 99,999 | Air Liquide |
| Nitrógeno | N ₂ | 99,999 | Air Liquide |
| Amoniaco/Helio | NH ₃ -He | 10 | Praxair |
| Oxígeno/Helio | O ₂ -He | 5 | Praxair |
| Hidrógeno/Nitrógeno | H ₂ -N ₂ | 5 | Praxair |
| Hidrógeno/Argón | H ₂ -Ar | 5 | Praxair |
| CO/ Nitrógeno | CO-N ₂ | 10 | Praxair |

Tabla 2.2. Reactivos líquidos usados en el trabajo experimental

| Reactivo | Fórmula | Pureza, [% masa] | Fabricante |
|--|--|---------------------|----------------|
| Acetona, Propanona | C ₃ H ₆ O | > 99,5 | Sharlab |
| Ácido sulfúrico, Ácido tetraoxosulfúrico (VI) | H ₂ SO ₄ | 95–97 | Sharlab |
| Ácido fluorhídrico | HF | 48 | Aldrich |
| Fenilaminopropiltrimetoxisilano, <i>n</i> -[3-(Trimetoxisilil)propil]anilina | C ₁₂ H ₂₁ NO ₃ Si | 97 | Aldrich |
| Tetraetilo ortosilicato (TEOS), Éster de ácido tetraetilortosilícico | SiO ₄ C ₈ H ₂₀ | 98 | Sigma–Aldrich |
| Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) | C ₄ H ₁₃ NO | 25 | Aldrich |
| Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) | C ₁₂ H ₂₉ NO | 40 | Sigma–Aldrich |
| 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina | C ₉ H ₂₀ N ₂ | 97 | Fluka |
| Decalina, Decahidronaftaleno (<i>cis</i> + <i>trans</i>) | C ₁₀ H ₁₈ | 98 | Sigma–Aldrich |
| Piridina | C ₅ H ₅ N | 99 | Sigma–Aldrich |
| 2,4-di- <i>terc</i> -butilpiridina | C ₁₃ H ₂₁ N | 97 | Sigma–Aldrich |
| Disulfuro de carbono | CS ₂ | 99,9 | Riedel de Haën |
| Tetrahidrofurano | C ₄ H ₈ O | 99,9 | Sigma–Aldrich |
| Patrón de <i>n</i> -parafinas | – | – | Supelco |
| Patrón PONA VI mix. | – | – | Restek |
| Agua desionizada, miliQ | H ₂ O | < 3 ppm | Milipore |

Tabla 2.3. Reactivos sólidos usados en el trabajo experimental

| Reactivo | Fórmula | Pureza, [% masa] | Fabricante |
|---|---|---------------------|---------------|
| Hidróxido de sodio | NaOH | 98 | Scharlab |
| Nitrato amónico, Trioxonitrato(V) de amonio | NH ₄ NO ₃ | 98 | Panreac |
| Fluoruro de amonio | NH ₄ F | 98 | Sigma–Aldrich |
| Sílice fumante, dióxido de silicio | SiO ₂ | | Aerosil 200 |
| Nitrato de tetraminplatino(II) | Pt(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ | 99,99 | Alfa Aesar |
| Alúmina Catapal B, Óxido de aluminio | Al ₂ O ₃ | | Seasol |
| Isopropóxido de aluminio (IPA) | C ₉ H ₂₁ O ₃ Al | 99,9 | Aldrich |

Adicionalmente, en la Tabla 2.4 se enumeran los soportes comerciales sobre los que se prepararon algunos catalizadores bifuncionales y en la Tabla 2.5 se presentan los polímeros que se utilizaron en procesos de calibración y reacción.

Tabla 2.4. Soportes comerciales para preparación de catalizadores bifuncionales

| Soporte | Referencia | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Catión | Na ₂ O [% masa] | Fabricante |
|----------------------------------|------------|--|--------|----------------------------|------------|
| γ-Al ₂ O ₃ | SAG-173 | – | – | – | Norpro |
| Zeolita ZSM5 | CBV 5524G | 50 | Amonio | 0,05 | Zeolyst |
| Zeolita Bea | CP814E* | 25 | Amonio | 0,05 | Zeolyst |
| Zeolita Y | CBV300 | 5,1 | Amonio | 2,8 | Zeolyst |

Tabla 2.5. Polímeros usados en el desarrollo del trabajo experimental

| Polímero | M _w [g·mol ⁻¹] | M _n [g·mol ⁻¹] | Fabricante |
|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------|
| Poliestireno | 891 | 807 | Tosoh |
| Poliestireno | 2980 | 2790 | Tosoh |
| Poliestireno | 18100 | 17920 | Tosoh |
| Poliestireno | 96400 | 95455 | Tosoh |
| Poliestireno | 355000 | 348039 | Tosoh |
| Poliestireno | 35000 | – | Sigma-Aldrich |
| Poliestireno | 192000 | – | Sigma-Aldrich |
| Poliestireno | 350000 | 170000 | Sigma-Aldrich |
| Plásticos residuales Gaiker-IK4 | | | |

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las técnicas que se exponen a continuación han sido utilizadas para la caracterización de los soportes y catalizadores bifuncionales que se desarrollaron en el transcurso de la tesis.

2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica XRD (*X-ray diffraction*) se basa en el efecto de difracción de la radiación X por los planos del retículo cristalino de las muestras, siguiendo la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \quad (2.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia entre los planos de reflexión que poseen índices de Miller (hkl) y θ es el ángulo de incidencia.

Siendo las zeolitas sólidos cristalinos, presentan patrones de difracción de rayos X característicos, los cuales pueden ser utilizados para la identificación del tipo de zeolita y la detección de otras fases cristalinas, así como para determinar el grado de cristalinidad. En el caso de materiales laminares, los difractogramas de rayos X permiten determinar la distancia interlaminares (d_{001}) y su variación debido al intercambio con moléculas compensadoras de carga (hinchamiento) o pilarización [142].

Procedimiento experimental

Las muestras de catalizador, en polvo, se colocan en un vidrio plano sobre la cavidad del portamuestras, junto con unas gotas de acetona, de modo que, al secarse ésta, el polvo queda adherido a la superficie del vidrio y aleatoriamente orientado.

Las medidas se han realizado en un difractor modelo PW1710 de la casa Philips, con geometría Bragg–Bretano, operando con radiación K_{α} (1,541874 Å) del cobre. Las condiciones de medida han sido: barrido angular comprendido en el intervalo 5–40° en 2θ , tamaño de paso de 0,02° en 2θ y tiempo de paso de 1 s. El equipo está controlado por el software Xpert Data Collector.

Los ensayos y el procesamiento informático de los datos se han realizado en los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (SGIker) Rayos X: Rocas y Minerales.

2.2.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

En la espectroscopía FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*) la radiación infrarroja absorbida por una muestra corresponde a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra a los cuales esté asociada una variación en el momento dipolar.

Las bandas de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas en la red aparecen en la región 1300–2500 cm^{-1} . Así, a partir del espectro infrarrojo de muestras que contienen moléculas básicas adsorbidas, se puede obtener información acerca de la naturaleza de sus centros ácidos. Además, a partir de su desorción a temperaturas crecientes y el análisis de la intensidad de las bandas de vibración de la base que todavía queda retenida, se puede determinar su fortaleza. No obstante, el uso de una base orgánica determinada está limitado a estructuras con tamaño de poro lo suficientemente grande como para que la molécula pueda entrar y acceder a todos los centros ácidos [143,144].

La piridina ha sido ampliamente empleada como molécula sonda para zeolitas de poro medio y grande, ya que puede penetrar fácilmente a través de los canales de los anillos de 10 y 12 miembros de este tipo de materiales, y por ende interactuar con sus centros ácidos [145]. Los distintos modos de vibración que presenta la adsorción de piridina se muestran en la Tabla 2.6. De éstos, el modo 19b es el que se utiliza para detectar y cuantificar ambos tipos de interacción ácida: Brønsted y Lewis. Los coeficientes de extinción de Emeis [146] permiten cuantificar la cantidad de piridina adsorbida en los dos tipos de centros a partir de la intensidad de las bandas correspondientes mediante las Ecuaciones 2.2 y 2.3,

$$\text{Centros Brønsted} \quad C_{\text{Py}} = 1,88 \cdot I_{A_{1545}} \cdot \frac{R^2}{W} \quad (2.2)$$

$$\text{Centros Lewis} \quad C_{\text{Py}} = 1,42 \cdot I_{A_{1455}} \cdot \frac{R^2}{W} \quad (2.3)$$

donde C_{Py} es la concentración de piridina en $\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$, R es el radio de la pastilla de muestra en cm, y W el peso de la pastilla en g.

Tabla 2.6. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de la piridina líquida (Py) y coordinada a los centros Brønsted (HPy^+) y Lewis (Py:L)

| Modo vibracional | Py | HPy^+ | Py:L |
|------------------|------|----------------|------|
| 8a ncc (n) (A1) | 1579 | 1655 | 1595 |
| 8b ncc (n) (B1) | 1572 | 1627 | 1575 |
| 19a ncc (n) (A1) | 1478 | 1490 | 1490 |
| 19b ncc (n) (B1) | 1439 | 1545 | 1455 |

Por otro lado, la 2,6-di-*terc*-butilpiridina (DTBPy) se ha empleado como molécula sonda para la caracterización de los centros ácidos externos en algunos tipos de zeolitas [147]. Se puede realizar una estimación cuantitativa de la fracción

de centros ácidos Brønsted que interaccionan con la DTBPy, para lo cual se asume que el número de moléculas adsorbidas de DTBPy es igual al de moléculas de piridina adsorbida. Esta suposición es válida en la zeolita Beta, donde la accesibilidad por parte de las dos moléculas sonda es completa [148].

En el caso de la piridina, se utiliza la banda de los centros Brønsted, 1545 cm^{-1} , y su respectivo coeficiente de extinción molar integrado (A) para cuantificar. En los espectros de DTBPy se utilizan las bandas 3370 cm^{-1} [148] o 1616 cm^{-1} [149]. Inicialmente, se calcula el área teórica del pico usado para cuantificar, que tendría una zeolita cualquiera si todos sus centros Brønsted fueran accesibles por la DTBPy, S_{DTBPy} (Teórica), utilizando la Ecuación 2.4 [148].

$$S_{\text{DTBPy}}(\text{Teórica}) = \frac{A \cdot S_{\text{py}}(\text{Zeolita problema}) \cdot S_{\text{DTBPy}}(\text{Zeolita Beta})}{A \cdot S_{\text{py}}(\text{Zeolita Beta})} \quad (2.4)$$

Posteriormente, mediante la Ecuación 2.5, se determina el porcentaje de centros ácidos de tipo Brønsted que realmente interaccionan con la DTBPy, lo que determina el porcentaje de accesibilidad (% A_{DTBPy}).

$$\% A_{\text{DTBPy}} = \frac{S_{\text{DTBPy}}(\text{Zeolita problema})}{S_{\text{DTBPy}}(\text{Teórica})} \cdot 100 \quad (2.5)$$

Finalmente, la espectroscopía FTIR aplicada al estudio de adsorción de moléculas sonda como el CO, se convierte en una técnica sensible exclusivamente a la superficie de los materiales, que permite estudiar las modificaciones electrónicas que tienen lugar en los enlaces de la molécula sonda adsorbida y que son sensibles a

la naturaleza química, el estado de oxidación, la coordinación y la densidad electrónica del centro de adsorción [150].

La espectroscopía FTIR de CO permite estudiar el estado del platino (Pt) soportado sobre diferentes catalizadores. La intensidad relativa y la frecuencia de vibración de las bandas de los espectros IR de CO quimisorbido son sensibles al estado y a la dispersión del Pt [151,152]. Estudios de CO-FTIR han permitido obtener una gran variedad de bandas asociadas respectivamente a diferentes estados del Pt. Estos estudios, con la ayuda de software especializado, han permitido interpretar las bandas de CO-FTIR como se muestra en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Asignación de las especies de $Pt_x(CO)_y$ a las bandas de CO-FTIR

| Banda [cm^{-1}] | Especies de Pt | Ref. |
|---------------------|----------------------------|---|
| 2065–2075 | Pt_2CO | Clusters de Pt reducido[153] |
| 2080–2099 | $Pt_{clus}CO$ | Clusters de Pt reducido [152-154] |
| 2016–2112 | $HPt_{at}(CO)_2^{\delta+}$ | Interacción protón-Pt, Pt^0-H-O [153] |
| 2122–2129 | $HPt_{at}(CO)^{\delta+}$ | Interacción protón-Pt, Pt^0-H-O [153] |
| 2150 | $Pt^+(CO)_3$ | Especies catiónicas de Pt [153,154] |
| 2165 | $Pt(CO)_2^+$ | Especies catiónicas de Pt [153,154] |
| 2175 | $Pt(CO)_2^{3+}$ | Especies catiónicas de Pt [153,154] |
| 2195 | $Pt(CO)_2^+$ | Especies catiónicas de Pt [153] |
| 2210 | $PtCO^+$ | Especies catiónicas de Pt [153] |



Procedimiento experimental

Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo Nicolet 710 operando con transformada de Fourier, empleando una celda de cuarzo con ventanas de CaF_2 . Los estudios de adsorción de piridina se realizaron sobre pastillas autoconsistentes de muestra pura de $10\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, con un barrido en la zona $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, una

resolución de 2 cm^{-1} y una acumulación de 100 *scans*. La muestra se trató a 673 K y vacío hasta la total eliminación de agua y material orgánico adsorbido sobre el sólido. A continuación, se registró el espectro a temperatura ambiente. La adsorción de la molécula sonda se llevó a cabo a 423 K y a 0,67 kPa, con inyección de piridina mediante una microjeringa. Una vez alcanzado el equilibrio, las muestras se trataron a diferentes temperaturas (423, 523 y 623 K, para el caso de la piridina) en vacío durante una hora y los respectivos espectros se registraron a temperatura ambiente.

Los ensayos de adsorción de DTBPy se realizaron con el mismo procedimiento, pero realizando la medida sólo a 423 K.

Los ensayos de adsorción de CO se realizaron en el equipo descrito previamente con las pastillas autoconsistentes preparadas con los catalizadores bifuncionales calcinados y reducidos. Una vez puesta la muestra en la celda, se trató a 673 K y vacío por 1 h. La adsorción se realizó por inyección de un flujo de CO a 10^{-3} Pa, durante 15 min y a 303 K. Posteriormente, se cortó el suministro de CO, se evacuó la muestra nuevamente para eliminar el exceso de CO y se procedió a realizar las mediciones de los espectros a 303 K.

2.2.3 Desorción a Temperatura Programada

La desorción a temperatura programada (TPD) está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura [155]. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, siendo el de conductividad térmica y el espectrómetro de masas los más utilizados.

La técnica de TPD de NH_3 es un método muy empleado en la determinación de la acidez de los catalizadores [156]. Este compuesto constituye una molécula básica idónea porque es virtualmente accesible a los centros ácidos con su diámetro cinético de 2,6 Å. Se adsorbe fundamentalmente sobre los centros de diferente fuerza ácida, y es una molécula estable térmicamente.

Los centros ácidos sobre la superficie del sólido donde ocurre la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno interacciona con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto, la desorción desde diferentes centros se producirá a diferente temperatura. De ese modo, midiendo de forma cuantitativa la cantidad de base adsorbida y la posición de los picos de desorción es posible obtener información sobre el número total de centros ácidos y su fuerza. Sin embargo, esta técnica no ofrece información concerniente a la naturaleza de los centros ácidos (Lewis o Brønsted).

Procedimiento experimental

Los experimentos de TPD de NH_3 se han realizado en un equipo Micromeritics AutoChem 2910 provisto con un detector de conductividad térmica. Previamente a la adsorción, se debe llevar a cabo la limpieza y acondicionamiento de la superficie del sólido.

Se tratan 0,2 g de muestra en un tubo de cuarzo en forma de U a 823 K en una corriente de N_2 . A continuación, se enfría hasta 373 K bajo $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 antes de comenzar la adsorción de amoníaco. La etapa de adsorción se realiza a 373 K, introduciendo NH_3 en He al 10 % en vol. mediante pequeños pulsos de $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ medidos en condiciones normales, hasta saturación.

Con un flujo de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de He durante 2 horas se elimina el NH_3 fisisorbido por el sólido, dejando por tanto sólo el quimisorbido. La etapa de desorción del NH_3 se realiza mediante incremento de temperatura desde 373 hasta 823 K con una rampa de calentamiento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ en un flujo de He de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. La temperatura final se mantiene durante 2 horas para completar el proceso de desorción y durante esta etapa se registra el NH_3 desprendido.

2.2.4 Adsorción Física de Gases

El método más extendido para el estudio de las propiedades texturales de los catalizadores es la fisisorción de gases. Las isotermas de adsorción–desorción de N_2 proporcionan información sobre el área superficial y la estructura de los poros (volumen y distribución de tamaño de poro).

La determinación de la superficie específica se realiza utilizando el método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller [157] que se basa en dos premisas principales: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa y las moléculas de gas se adsorben sobre capas sucesivas cuando la presión relativa, P/P_0 , tiende al valor de 1, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, por lo que es aplicable a presiones relativas muy bajas. Dado que en las zeolitas la primera premisa no se cumple, los resultados obtenidos sólo son indicativos, aunque pueden dar una gran información y permiten que se establezcan comparaciones entre diferentes tipos de materiales porosos. La ecuación BET se puede escribir como:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \quad (2.6)$$

donde V_{ads} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) es el volumen de gas adsorbido por unidad de masa de sólido en equilibrio con una presión P (kPa) dada; V_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) es el volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa; P_0 (kPa) es la presión de saturación del adsorbato en las condiciones de análisis y C es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción y desorción del adsorbato.

El ajuste de los datos de la isoterma a la Ecuación 2.6 entre presiones relativas de 0,05 a 0,2 permite el cálculo de los parámetros V_m y C a partir de la ordenada en el origen. Una vez determinado el parámetro V_m , el cálculo de la superficie específica del sólido (S_{BET} , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) se realiza a través de la siguiente expresión:

$$S_{\text{BET}} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{\text{mol}}} A_m \quad (2.7)$$

donde N_A es el número de Avogadro, V_{mol} el volumen molar del adsorbato ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), A_m es el área de la sección transversal del adsorbato (nm^2) y m (g) es la masa del sólido empleada en el análisis.

Uno de los métodos comúnmente empleados en la determinación del volumen de poro, V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), y de la distribución del tamaño de poro en muestras mesoporosas, es el que propusieron Barret, Joyner y Halenda (BJH) [158]. Su modelo se basa en la ecuación de Kelvin para la condensación capilar, que se aplica a la rama de desorción de la isoterma dando lugar a la siguiente expresión:

$$r_p = 10^3 \frac{2\psi V_{\text{ads}} \cos\theta}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} + e \quad (2.8)$$

donde r_p el radio del poro (nm), ψ la tensión superficial del adsorbato ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$), ν el ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido, T la temperatura (K), R la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) y finalmente e es el espesor de la capa adsorbida (nm).

Para materiales que combinan microporos con mesoporos y macroporos, es decir combinación de los diferentes tipos de isothermas [159], es muy ventajoso el uso del método del t -plot, desarrollado por de Boer [160], para evaluar la microporosidad en este tipo de sólidos. Consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa (t). El valor de t puede obtenerse a partir de la presión relativa utilizando la ecuación de Harkins y Jura [161]:

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

La introducción de mesoporos en un sistema microporoso, como ocurre en materiales deslaminados, implica un desvío hacia arriba en la recta t -plot para altos valores de t [159]. La intersección del eje x mide la cantidad adsorbida de la contribución del volumen microporoso, mientras que la pendiente en la zona lineal de la curva es proporcional al área debida a mesoporos más el área externa de la partícula.

Por último, a partir de la isoterma de adsorción de N₂ es posible obtener el volumen, distribución y tamaño de poro en el rango del microporo empleando el formalismo de Horvath–Kawazoe [162]:

$$\ln \left[\frac{P}{P_0} \right] = \frac{N_A (N_s K_{AS} + N_A K_{A\alpha})}{RT \sigma^4 (1-d)} \left[\frac{\sigma^4}{3(1-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{3(1-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right] \quad (2.10)$$

donde N_A es el número de Avogadro (6,022·10²³ mol⁻¹), R es la Constante de los gases ideales (8,314472 J/mol·K), T es la temperatura (K), N_s es el número de átomos por unidad de área adsorbente (m⁻²), K_{AS} es la constante Kirkwood-Mueller del adsorbente (J·cm⁶), K_{Aα} es la constante Kirkwood–Mueller del adsorativo (J·cm⁶), σ es la distancia entre dos moléculas con energía de interacción cero (nm), d es un es la distancia entre las moléculas de adsorbente y adsorativo (nm), y l es el diámetro de poro del sólido (nm).

☼ Procedimiento experimental

Se han realizado ensayos isotermos de adsorción–desorción de N₂ a la temperatura normal de ebullición del N₂ (77 K) en un equipo de la casa Micromeritics modelo ASAP 2010, con el objeto de determinar las propiedades texturales (superficie específica, volumen de poro específico, superficie de microporos, superficie externa y distribución de tamaño de poro) de los distintos catalizadores preparados.

El análisis es óptimo para un intervalo de área superficial de muestra comprendido entre 20 y 50 m², por lo que se han seleccionado masas de muestra

que proporcionen aproximadamente 35 m². Previo al análisis, las muestras se desgasifican a vacío (< 1 Pa) y a 573 K durante 12 horas, eliminándose la humedad, el aire y los posibles condensados susceptibles de interferir en la medida.

La toma de medidas que constituyen la isoterma es automática. La rama de adsorción se obtiene al añadir sucesivos volúmenes conocidos de N₂ a la muestra y registrar los valores de presión de equilibrio, desde la presión más baja (< 1 Pa) hasta la de saturación del N₂ (~ 101,3 kPa). De toda esta rama se seleccionan 8 puntos en el intervalo de presiones parciales de N₂ comprendido entre 0,06 y 0,2 para el cálculo de S_{BET}. Seguidamente se obtiene la rama de desorción, eliminando sucesivos volúmenes conocidos de N₂ y registrando los valores de presión de equilibrio hasta alcanzarse el cierre de la histéresis. Se considera toda la rama de desorción, intervalo de presiones parciales 0,14–0,99, para el cálculo de la distribución de tamaño de poro según el método BJH. Para determinar la distribución de tamaño de poro de la zeolita por el método Horvath–Kawazoe se seleccionaron los puntos de la isoterma desde su inicio hasta presiones relativas de 0,01. Finalmente, se seleccionó el intervalo entre 0,01 y 0,65 para los cálculos de la curva t.

2.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de Microscopía de TEM (*transmission electron microscopy*) se basa en la irradiación de una capa de muestra con un haz de electrones de alta energía (100–400 keV). Los electrones son emitidos por un filamento y acelerados por una diferencia de potencial, y se enfocan a través de unas lentes condensadoras para formar un haz paralelo que incide sobre la muestra. El procedimiento origina

una serie de fenómenos diversos como: electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, y electrones transmitidos.

Los microscopios electrónicos operan bajo condiciones de alto vacío para evitar que el haz de electrones sea dispersado por las moléculas de gas. Los electrones transmitidos y dispersados por la muestra son enfocados con una lente objetivo y se amplifican con una lente para finalmente formar la imagen.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para determinar la dispersión metálica en catalizadores preparados, ya que esta técnica está indicada especialmente para aquellos materiales que presentan tamaños de cristal muy reducidos ($< 0,1$ nm) [163].



Procedimiento experimental

Las microfotografías de TEM se realizaron en un microscopio Philips Tecnai 2000 operando a 200 kV. Este equipo permite la realización de análisis de difracción de electrones y de análisis químico.

La preparación de las muestras tuvo lugar por dispersión en acetona, agitación en baño ultrasónico, y depósito sobre una rejilla de carbón. Tras un periodo de secado, se introdujeron directamente al microscopio.

Los ensayos y el procesamiento informático de los datos se han realizado en los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (SGIker) en las unidades de Microscopía Electrónica y Microanálisis de Materiales.

2.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía SEM (*Scanning electron microscopy*) surgió con el desarrollo de la microscopía electrónica de transmisión y bajo el mismo concepto, pero tratando las señales tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados para crear las imágenes de la zona de la muestra enfocada [164].

La microscopía electrónica de barrido se aplicó en el estudio de la morfología y el tamaño de los cristales de los materiales sólidos, con tamaños en el rango de 1 nm.

Procedimiento experimental

Las fotografías o imágenes se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo tipo Schottky (JEOL JSM-7000F) con resolución a 30 kV, en modo electrones secundarios, de 1,2 nm. Las muestras se prepararon adhiriendo los catalizadores sobre un portamuestras recubierto por una cinta adhesiva conductora de doble cara, y metalizando con una capa fina de oro con el fin de hacerlas conductoras de los electrones.

Los ensayos y el procesamiento informático de los datos se han realizado en los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (SGIker) en las unidades de Microscopía Electrónica y Microanálisis de Materiales.

2.2.7 Quimisorción de Gases

La quimisorción selectiva consiste en la formación de una monocapa adsorbida irreversiblemente. Es la técnica más usada para caracterizar los centros metálicos de los catalizadores heterogéneos. La medida de la cantidad de gas adsorbido selectivamente sobre el metal en monocapa da como resultado la superficie metálica, y la dispersión metálica se calcula como la relación entre el número de átomos metálicos superficiales, N_s , y el número de átomos totales, N_t [165].

El estudio consiste en aumentar sucesivamente la presión de un gas sobre el catalizador de forma isoterma, esperar a que alcance el equilibrio, y estudiar la cantidad que se quimisorbe, debido a la formación de enlaces químicos entre el metal y el gas usado. Este fenómeno puede incluso disociar las moléculas adsorbidas, como ocurre con el O_2 o el H_2 adsorbidos sobre Pt. Esta adsorción se prolonga hasta que el gas adsorbido forma una monocapa.

Las características fundamentales de este proceso son la alta interacción energética entre el gas y el metal, la elevada especificidad de la quimisorción y la difícil reversibilidad del proceso, incluso en condiciones de evacuación severas.

Para la determinación del número de átomos metálicos superficiales por unidad de masa de catalizador, N_s , es necesario conocer previamente el factor estequiométrico de adsorción del gas sobre el metal, X_m , esto es, la relación del número de átomos de gas adsorbido por átomo de metal accesible. Con este valor, el volumen molar de gas, V_{mol} ($cm^3 \cdot mol^{-1}$), y los resultados del estudio, se puede evaluar N_s mediante la ecuación:

$$N_s = \frac{V_m N_A X_m}{V_{mol}} \quad (2.11)$$

donde N_A es el número de Avogadro y V_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa por unidad de masa de catalizador ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Conocido el contenido metálico del catalizador, G ($\text{g}_{\text{Pt}} \cdot \text{g}^{-1}$), y la masa molecular del metal, M_m , se puede calcular el número total de átomos de metal por unidad de masa, N_t , y por consiguiente la dispersión, D_i :

$$D_i = \frac{N_s}{N_t} = \frac{N_s}{GN_A/M_m} \quad (2.12)$$

A partir del valor de dispersión, D_i , y conociendo la densidad del metal, ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), y la superficie atómica del metal, σ ($\text{cm}^2 \cdot \text{átomo}^{-1}$), se puede evaluar la longitud característica de las partículas, d_p [166]:

$$d_p = \frac{c}{\rho \sigma D_i} \quad (2.13)$$

donde c es un parámetro que depende de la forma del cristal metálico. Si se consideran partículas esféricas c tiene un valor de seis.

El hidrógeno es uno de los gases más empleados para la quimisorción y su empleo presenta una serie de ventajas como la escasa adsorción de este gas por parte de la mayoría de los soportes, la prácticamente despreciable adsorción física sobre el metal y la simplicidad del mecanismo de adsorción que da lugar a un factor estequiométrico bien definido. Por el contrario, las principales desventajas que

presenta son la posibilidad de que se produzca la difusión del gas adsorbido hacia el soporte, efecto *spillover*, o la formación de hidruros, que conllevan una estimación errónea de la superficie metálica [167].

♻️ Procedimiento experimental

Se ha empleado la técnica de quimisorción estática de hidrógeno evaluada mediante volumetría para la determinación de la dispersión de las partículas de Pt soportadas en los catalizadores. Los ensayos se han realizado en un equipo Micromeritics ASAP 2020C, el cual dispone de un accesorio denominado *Chemisorption Controller*, que permite proporcionar las condiciones requeridas para el pretratamiento de las muestras y la realización de las quimisorciones.

Previo a los ensayos de quimisorción, se realiza el acondicionamiento, que consiste en someter la muestra a los siguientes pasos: desgasificación a 573 K, en vacío (< 1 Pa) durante 2 h, reducción en flujo de H₂ a 723 K durante 4 h, evacuación en vacío (< 1 Pa) a 673 K durante 4 h, y finalmente, enfriamiento hasta 303 K.

El ensayo consiste en la realización de dos isotermas a 303 K, con una evacuación intermedia. Así, por diferencia entre los valores obtenidos en cada isoterma, se evalúa exclusivamente el H₂ quimisorbido o adsorbido irreversiblemente.

2.2.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) es una técnica de caracterización superficial de carácter no destructivo que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración de hasta 6 nm.

La técnica consiste en bombardear la superficie del sólido con radiación de rayos X procedentes de un ánodo de Mg y/o Al. Como consecuencia de la irradiación, se produce la emisión de electrones excitados en los orbitales de las capas internas de los átomos irradiados. La energía cinética de los electrones emitidos de su orbital (E_K) se relaciona, para el elemento analizado, con la energía de enlace (E_E) y con la energía de los fotones de rayos-X ($h\nu$) empleados para bombardear la muestra, con la Ecuación 2.14:

$$E_K = (h\nu) - E_E - \phi \quad (2.14)$$

Mediante la Ecuación 2.15, se calcula el valor de la energía de enlace de los electrones emitidos en función de la densidad de carga (kq_i) del átomo excitado, la constante de Madelung (q_i/r_{ij}) y de R, que representa los efectos finales de relajación del átomo tras el fenómeno fotoelectrónico

$$E_E = \left[kq_i + \sum_{ij} \frac{q_i}{r_{ij}} \right] - R \quad (2.15)$$

En los espectros de XPS se representa la energía de enlace de los electrones emitidos de su orbital, como consecuencia del impacto con los fotones

acelerados procedentes de la fuente de Mg y/o Al. La medida de esta energía, E_E , permite obtener información acerca de la naturaleza de los átomos irradiados y de la composición química en superficie. Por otra parte, también se puede obtener información del tamaño de partícula mediante el empleo de modelos matemáticos o de forma indirecta en función del desplazamiento de la energía de enlace (E_E).

En particular, para los catalizadores de platino, el uso de esta técnica ha permitido identificar cualitativamente el tipo de especies de platino, su estado de oxidación y coordinación, en su forma reducida.

Procedimiento experimental

Los espectros de XPS se obtuvieron en un equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), SPECS, equipado con un analizador de energía Phoibos 150 1D-DLD, una fuente de radiación monocromática Focus 500, un cañón iónico IQE 12/38, dos fuentes de electrones FG/1540 y EQ 22/35, y el sistema de detección de electrones secundarios SED-200.

Las muestras analizadas, previamente desgasificadas, se han introducido en la cámara de preparación. Se han realizado espectros de las muestras para todo el rango de energías de enlace. Tras los barridos generales a ultra alto vacío (10^{-6} Pa) se han registrado los espectros de las regiones de interés.

Los ensayos y el procesamiento informático de los datos se han realizado en los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (SGIker) en las unidades de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

2.2.9 Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

La espectroscopía ICP-OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*) es una técnica muy sensible para el análisis cualitativo y cuantitativo, capaz de determinar los elementos de la tabla periódica cuyo potencial de ionización sea menor que el del Ar, a concentraciones muy bajas. La técnica está basada en la teoría cuántica, donde cada átomo o ion tiene estados definidos de energía, en los cuales pueden existir los diversos electrones. En el estado normal, los electrones se encuentran en su más bajo nivel energético. La excitación por medios térmicos, eléctricos u otros medios, puede hacer que uno o varios electrones sean llevados a un estado de energía más alto y más alejado del núcleo. Los electrones excitados tienden a regresar a su estado normal y en el proceso emiten energía en forma de un fotón de energía radiante.

La longitud de onda de la luz emitida por estos electrones depende de la diferencia energética entre los estados excitado y normal que, a su vez, depende del elemento, concretamente de su estructura química. Así, midiendo las longitudes de onda se pueden identificar los elementos presentes en el analito, y como la intensidad de la emisión es proporcional a la concentración del elemento, permite su cuantificación.

La técnica de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido permite la detección y cuantificación de muchos elementos aunque éstos se encuentren en muy baja concentración (incluso trazas). Se ha empleado para determinar el porcentaje de platino presente en cada muestra.

Procedimiento experimental

Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo Varian 710–ES ICP Óptico en posición radial. Para realizar el análisis, previamente es necesario disgregar la muestra sólida en medio acuoso mediante tratamiento con una mezcla de agua regia y ácido fluorhídrico en un baño de arena caliente. La concentración de metal disuelto fue medida en medio nítrico a 214,424 nm.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PLÁSTICOS

En este apartado se presentan los procedimientos analíticos empleados para analizar el poliestireno virgen y reciclado que se emplearon en los ensayos experimentales de hidrocraqueo.

2.3.1 Termogravimetría (TGA)

La técnica TGA (*Thermogravimetric analysis*), consiste en el análisis de las variaciones de peso que sufre la muestra en función del tiempo y la temperatura en presencia de un flujo de gas. Los ensayos se pueden desarrollar bajo condiciones isotermas o con calentamiento a una velocidad constante. Los registros obtenidos son característicos de cada muestra y es posible expresar los resultados derivando las curvas TG con respecto al tiempo o a la temperatura, en forma diferencial, como curvas DTG (*Differential thermal gravimetry*).

Los análisis termogravimétricos se han empleado en la caracterización de los plásticos con el principal objetivo de determinar las temperaturas de degradación de los polímeros utilizados y para estimar su pureza.

Procedimiento experimental

Las medidas se han llevado a cabo en una termobalanza *Setsys Evolution* de la marca *Setaram*, equipada con un horno cilíndrico de grafito y control PIDU de temperatura integrado. Se somete a 10 mg de material a una rampa de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ entre temperatura ambiente y 773 K en flujo de nitrógeno.

2.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), es un método físico-químico de análisis térmico y es uno de los métodos habituales para determinar cambios de energía en una sustancia. Es una de las técnicas más usadas para la determinación de temperaturas de fusión, temperaturas de transición vítrea, grado de cristalización, cinética de la reacción o estabilidad oxidativa. Esta técnica mide el flujo de calor de compensación, para mantener la temperatura de una muestra igual que la de una de referencia. Los ensayos pueden ser dinámicos o isoterms.

Esta técnica ha sido empleada para la caracterización de los diferentes tipos de polímeros tanto vírgenes como reciclados que se han empleado como materia prima para el hidrocraqueo.

Procedimiento experimental

Las medidas se han realizado en un calorímetro DSC822e de la casa Mettler Toledo. Para llevarlas a cabo se emplearon 10 mg de material y se

sometieron a una rampa de calentamiento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 273 y 523 K. Con el fin de evitar la interferencia de la historia térmica de los polímeros se realizan dos ciclos de calefacción–enfriamiento completos, empleándose los datos correspondientes al segundo ciclo para la caracterización. Como material de referencia se ha empleado alúmina.

2.3.3 Análisis Elemental

La técnica de análisis elemental permite la determinación del porcentaje de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre presente en cada muestra. En este caso, se ha utilizado esta técnica para la determinación elemental de los polímeros virgen y reciclado utilizados en el estudio de hidrocraqueo.

Procedimiento experimental

Los plásticos se estudiaron usando un analizador elemental EuroVector Euro EA (CHNS), operando la cámara de combustión alrededor de los 1293 K y analizando las señales de cada elemento en un TCD, que son convertidas en % en masa.

Los ensayos y el procesamiento de los datos se han realizado en los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (SGIker) en las unidades de análisis elemental.

2.3.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La técnica FTIR, descrita en la Sección 2.2.2, también es aplicable a la caracterización de materiales poliméricos. El estudio detallado de los picos y bandas de absorción para los diferentes números de onda dan una idea de la composición de la muestra; ya que estos eventos representan las frecuencias de los modos normales de vibración de las moléculas y son característicos de determinados grupos funcionales que facilitan la identificación de la estructura.

♻ Procedimiento experimental

Los análisis se realizaron en el equipo experimental anteriormente descrito, a temperatura ambiente, previa limpieza de la muestra y la cámara mediante vacío. Algunas muestras se analizaron autoconformando pastillas circulares en una prensa hidráulica y otras por disolución del plástico en decalina, para posteriormente soportar una película de polímero sobre una pastilla de KBr.

2.4 SISTEMA DE REACCIÓN

El estudio de degradación de plásticos mediante el proceso de hidrocrqueo catalítico se llevó a cabo en un sistema de reacción, que puede ser operado en régimen continuo o semicontinuo. El diagrama del equipo experimental se presenta en la Figura 2.1, y consta de un reactor Autoclave Engineers, con capacidad de 300 mL, construido en Hastelloy C-276, el cual permite operar a temperaturas hasta 873 K, presiones hasta 20 MPa y es resistente a ataques de HCl. El modelo del sistema es de cabeza fija, por lo que el reactor y la

manta calefactora se desmontan por la parte inferior y la cabeza del reactor con todas las conexiones se mantiene fija.

Acoplado a la cabeza del reactor se encuentra un agitador magnético MagneDrive II de uso general. El agitador a su vez está conectado con un motor de agitación que mediante un sistema de control de velocidad suministra y regula la velocidad de giro del agitador en el interior del reactor autoclave.

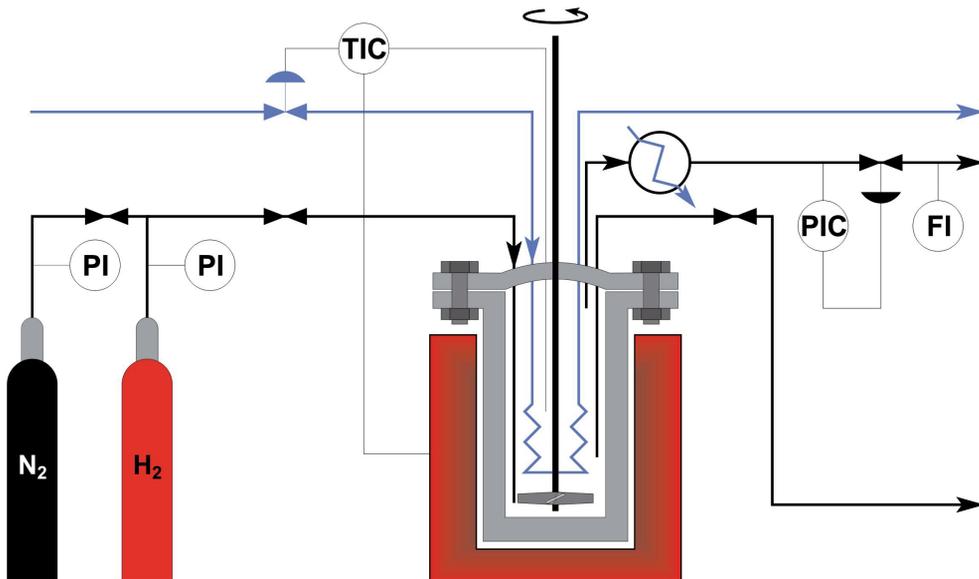


Figura 2.1. Diagrama del equipo de hidrocraqueo de plásticos

Adicionalmente, la cabeza del reactor cuenta con una serie de tomas que se utilizan para las siguientes acciones:

- ❖ Línea de entrada de gases: es la línea mediante la cual se suministra gas para la presurización del reactor, principalmente hidrógeno. Sobre esta línea se sitúa una válvula actuada neumáticamente, un filtro de retención

de impurezas, un medidor de flujo y una válvula antirretorno para impedir el retroceso del gas.

- ❖ Línea de entrada y salida de agua de refrigeración: esta línea suministra agua de refrigeración a un serpentín ubicado en el interior del reactor.
- ❖ Termopozo: sobre el cual se introducen dos termopares que miden la temperatura en el interior del reactor.
- ❖ Línea de salida de gases: sobre la línea de salida de gases del reactor se ubica un refrigerador con el fin de retornar al reactor los productos condensables. Los gases no condensados atraviesan una válvula manual, un filtro coalescente y un controlador másico VARY-P, que controla el flujo de salida de gas. Adicionalmente, justo después de la válvula manual, sobre otra tubería, se encuentra una línea de escape que posee una válvula actuada neumáticamente.
- ❖ Transductor de presión: mide la presión en el reactor.

El sistema de reacción está dotado con una unidad de control, que consta de los siguientes lazos de control:

- ❖ Control de temperatura: la temperatura del reactor se mide mediante dos termopares en el interior del reactor (T1 y T2) y otro más en la pared externa del reactor (T3). La señal de cada uno de los termopares es leída por un controlador de la marca TOHO. Uno de los controladores del interior del reactor (TIC1) dispone de dos salidas de control que se utilizan

para regular la potencia suministrada por la resistencia del horno, y para accionar el mecanismo de refrigeración interior del autoclave. Esta refrigeración se produce mediante la apertura de una electroválvula que provoca el flujo de agua a través de un serpentín situado en el interior del reactor. Los dos controladores restantes cumplen la función de alarma en el interior y en la pared del reactor. El controlador encargado de la alarma de la pared accionará el mecanismo de regulación de la potencia del horno, mientras que la alarma del interior del reactor accionará la refrigeración.

- ❖ Control de presión: la medida de presión, mediante el transductor de presión, trabaja hasta un máximo de 20 MPa, y la señal es de 4–20 mA. La señal es leída por un controlador PID, el cual compara la presión medida con el punto consigna y, en caso de que se supere este valor, el controlador accionará el mecanismo de regulación de potencia del horno, cerrará la válvula de la línea de alimentación de gases, abrirá la válvula de escape y provocará la apertura del VARY-P al 100 %.
- ❖ Control del flujo de gas: el control del flujo de gas se realiza a través de un MFC (VARY-P), cuya salida es una señal analógica de 4–20 mA proporcional al caudal. La señal es leída por un controlador PID que actúa como visualizador. Adicionalmente, en la entrada del sistema se cuenta con una señal de medida de caudal realizada por un MFM que también se envía al controlador PID que actúa como visualizador.
- ❖ Control de velocidad de giro del motor de agitación: este control se realiza mediante un variador de frecuencia que permite regular la velocidad de giro del motor. La velocidad de giro del motor es proporcional a la

velocidad de giro del agitador. En el visualizador del variador de frecuencia puede observarse el número de vueltas al que gira el agitador del autoclave.

Procedimiento experimental

El poliestireno para reacción se muele a un tamaño de 1 mm en un equipo de cuchillas rotatorias Retsh ZM 200, refrigerando manualmente el proceso con nitrógeno líquido con el fin de evitar la fusión del polímero por calentamiento del molino.

Se prepara una disolución con una concentración determinada de PS en decalina, a temperatura ambiente. Se alimenta el reactor con la disolución y se agrega la cantidad del catalizador bifuncional determinada. Posteriormente se cierra el reactor fijando los tornillos del cabezal.

Se cierran las válvulas de salida y se alimenta una pequeña cantidad de H₂ hasta alcanzar 0,5 MPa, para comprobar que el sistema no tenga fugas. Posteriormente se coloca la camisa de calentamiento y se establecen los valores de *set point* de la temperatura y presión de operación. Al iniciar el calentamiento se incrementa la presión de H₂ hasta un valor por debajo del *set point*, pero superior a 4 MPa para mantener el sistema en fase líquida y se abren las válvulas de agua de refrigeración del agitador, del serpentín del control de temperatura del reactor y del condensador.

Una vez el *set point* de temperatura es alcanzado, se ajusta la presión hasta el valor de operación, se enciende el agitador y se establece su *set point*. Este punto se establece como el tiempo cero de la reacción y se mantienen las condiciones por

un tiempo determinado. Al finalizar el tiempo de reacción se baja el *set point* de temperatura, se desconecta y se retira la camisa de calefacción, se corta el suministro de H₂ y se apaga el agitador.

Cuando el sistema alcanza la temperatura ambiente se procede a despresurizar el reactor, programando un flujo de salida en la VARY-P. Los gases de salida se analizan por cromatografía. Finalmente, cuando la despresurización termina se desmonta el reactor, se pesa el contenido y se toma una muestra para cromatografía de permeación de gel y cromatografía de gases.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para el análisis de los productos de las reacciones de hidrocrqueo de poliestireno, que comprende los gases que se generan durante la reacción y que salen junto con la corriente de hidrógeno, así como la fase líquida remanente en el reactor.

2.5.1 Cromatografía de Permeación de Gel (GPC)

La cromatografía GPC (*Gel permeation chromatography*) es una técnica separativa basada en la diferencia de tamaño molecular efectivo de las moléculas en disolución. La separación se lleva a cabo inyectando la muestra en una corriente con flujo continuo que pasa a través de un gel rígido, altamente poroso, formado por partículas empacadas en la columna. Las moléculas de mayor tamaño eluyen antes, mientras que las de tamaño menor permanecen más tiempo retenidas en los poros.

La técnica GPC se emplea para la caracterización rutinaria y el control de calidad, especialmente en la determinación del tamaño de moléculas de medio y bajo peso molecular. Para la obtención de resultados de peso molecular se requiere de una calibración previa con polímeros monodispersos estándar. Esta curva de calibración únicamente será válida para un determinado polímero, disolvente, temperatura, flujo de eluyente y columna. A manera de ejemplo, en la Figura 2.2 se presenta una curva de calibrado con los polímeros estándar de diferente peso molecular y los polímeros de reacción mostrados en la Tabla 2.5.

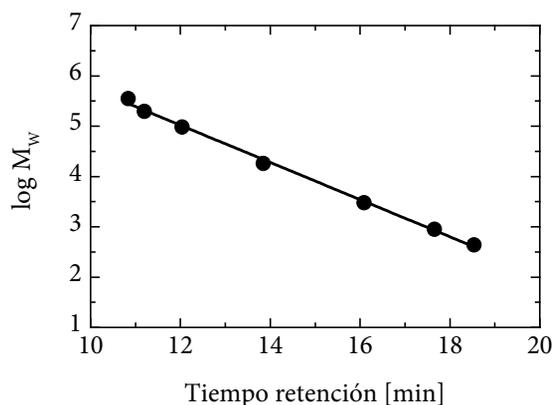


Figura 2.2. Recta de calibrado para la determinación de la distribución de pesos moleculares

Una vez definida la recta de calibrado, queda establecida la relación entre el volumen de elución (V_i) y el peso molecular (M_i), lo que posibilita la determinación de los diferentes promedios del peso molecular de la muestra inyectada, así como la función de distribución de pesos moleculares [168].

En base a estas consideraciones, se pueden calcular dos tipos de promedio del peso molecular de acuerdo a las siguientes expresiones [169]:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2.16)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \quad (2.17)$$

El número promedio (M_n) representa el peso total de todas las moléculas contenidas en una muestra, dividido por el número total de moléculas en dicha muestra. El peso promedio (M_w) representa el peso específico de cada molécula en función de su tamaño.

La determinación de la concentración de plástico en disolución se realiza mediante el análisis de una muestra por GPC, y con base a una curva de calibrado que relaciona el área bajo la curva del pico correspondiente al polímero con la concentración de polímero disuelto. A manera de ejemplo, en la Figura 2.3 se presenta una curva de calibrado con disoluciones de PS, M_w 192000 g·mol⁻¹, en decalina a diferentes concentraciones.

Procedimiento experimental

El método empleado para la determinación del peso molecular y la fracción de polímero residual para las reacciones de hidrocraqueo de plásticos se presenta en la Tabla 2.8.

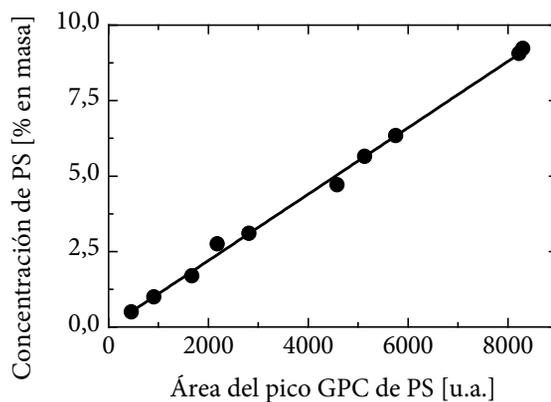


Figura 2.3. Calibrado para la cuantificación de PS por GPC

Tabla 2.8. Equipo y condiciones de análisis mediante GPC

| | |
|----------------------------------|---|
| Cromatógrafo | Waters, modelo 616, con horno |
| Bomba HPLC | Waters 515 |
| Inyector | Waters 717 |
| Detector | Índice de refracción, Waters 2410 |
| Columnas | Styragel HR1 y HR4, en serie para cubrir rango entre 100–500000 g·mol ⁻¹ |
| Volumen inyección | 100 µL |
| Fase móvil | Tetrahydrofurano (THF) |
| Flujo por columna | 1 mL·min ⁻¹ |
| Temperatura de la columna | 308 K |
| Tiempo de análisis | 25 min |

2.5.2 Cromatografía de Gases (GC)

La cromatografía GC (*Gas chromatography*) es una técnica mediante la cual los componentes de una mezcla se separan según las diferentes velocidades con que se desplazan a través de una fase estacionaria cuando son transportados por una fase móvil.

Para el análisis de los productos de reacción se ha empleado un método denominado análisis detallado de hidrocarburos DHA (*Detailed hydrocarbons analysis*), el cual es ampliamente usado para separar e identificar componentes y adicionalmente discriminar los componentes según el tipo de hidrocarburo (Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos, PIONA) de las gasolinas y otros combustibles. La identificación es restringida a los componentes que eluyen antes del $n\text{-C}_{14}$, es decir hidrocarburos con un punto de ebullición por debajo de 498 K [170].

El método DHA es una plataforma abierta para cromatografía gaseosa a temperatura programada, donde el cromatógrafo es equipado con: un inyector automático de muestras, un inyector *split/splitless*, una columna capilar de polidimetilsiloxano y un detector de ionización de llama, FID (*Flame ionization detector*).

Procedimiento experimental

La metodología aplicada en este trabajo es una modificación de los métodos ASTM D 6730 y D 6733 [171,172] que presenta una reducción del tiempo requerido para el análisis, pero manteniendo los criterios de calidad que se establecen en la metodología ASTM. Las diferencias que presenta este método con respecto al estándar son: el gas portador, las dimensiones de la columna y las rampas de temperatura, con lo cual se reduce el tiempo de cromatograma de aproximadamente 146 minutos a tiempos de análisis de 70 minutos con la columna de 100 metros, o 35 minutos con columna de 50 metros [173,174]. En la Tabla 2.9 se presentan detalladamente las condiciones analíticas del método DHA.

El sistema de procesamiento de los cromatogramas, Dragon-DHA, utiliza los índices de referencia de Kovats para identificar los componentes de una mezcla de hidrocarburos. El índice de Kovats, en su forma logarítmica, es el tiempo de retención (T_r) del soluto i (a ser identificado) relacionado con las n -parafinas que eluyen antes y después del componente i con n y $n+1$ átomos de carbono:

$$RI_t = n \cdot 100 + 100 \frac{\log(T_r) - \log(T_{r,n})}{\log(T_{r,n+1}) - \log(T_{r,n})} \quad (2.18)$$

Tabla 2.9. Condiciones usadas en el análisis rápido DHA

| | |
|-----------------------------------|--|
| Cromatógrafo | Agilent Technologies 6890 N |
| Columna | HP-PONA, 50 m-0,2 mm-0,5 μ m RTX-DHA 100, 100 m-0,25 mm-0,5 μ m 100 % polidimetilsiloxano |
| Pre-columna | RTX-5 DHA, 5 m-0,25 mm-0,5 μ m 5 % polidifenilsiloxano -95 % polidimetilsiloxano |
| Inyector de muestras | Jeringa de 0,5 μ L, volumen de inyección 0,2 μ L, inyección de velocidad lenta |
| Horno | 278 K durante 3,25 min, luego incrementar temperatura hasta 318 K con rampa de 40 K \cdot min ⁻¹ y mantener 13 min (tiempo de retención del etilbenceno); posteriormente otra rampa de 4 K \cdot min ⁻¹ hasta 493 K y manteniendo 5 min para que eluyan todos los compuestos |
| Inyector | <i>Split/splitless</i> programable, 1:100 <i>split</i> , a 523 K |
| Gas portador | H ₂ , a flujo constante 1,5 mL \cdot min ⁻¹ |
| Detector | FID, a 523 K Aire: 450 mL \cdot min ⁻¹ H ₂ : 45 mL \cdot min ⁻¹ |
| Enfriador criogénico | CO ₂ líquido |
| Sistema de control | ChemStation |
| Software de identificación | Dragon-DHA |

donde RI_i es el índice de referencia de un componente a tiempo t , T_r es el tiempo de retención del componente, $T_{r,n}$ es el tiempo de retención de la n -parafina previa y $T_{r,n+1}$ es el tiempo de retención de la n -parafina siguiente al componente i .

El sistema de procesamiento de los datos cromatográficos busca inicialmente la presencia de los hidrocarburos de referencia primarios (n -parafinas). Adicionalmente, el sistema utiliza otros compuestos como referencias secundarias. Los compuestos de referencia se presentan en la Tabla 2.10, con sus respectivos tiempos de retención.

Tabla 2.10. Referencias primarias y secundarias del método DHA

| Referencias primarias | | Referencias secundarias | |
|-----------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| Compuesto | T_r [min] | Compuesto | T_r [min] |
| C_1 | 2,0435 | | |
| C_2 | 2,0765 | | |
| C_3 | 2,1724 | | |
| $n-C_4$ | 2,4774 | | |
| $n-C_5$ | 3,2422 | | |
| $n-C_6$ | 4,8643 | | |
| $n-C_7$ | 8,3268 | | |
| $n-C_8$ | 13,4557 | | |
| $n-C_9$ | 19,7638 | 1,2-dimetilbenceno | 18,6746 |
| $n-C_{10}$ | 23,7811 | 1,2,4-trimetilbenceno | 23,1394 |
| $n-C_{11}$ | 26,8489 | 1,2,3,5-tetrametilbenceno | 27,1533 |
| $n-C_{12}$ | 29,4347 | Naftaleno | 28,7102 |
| $n-C_{13}$ | 31,7363 | 2-metilnaftaleno | 31,4223 |
| $n-C_{14}$ | 33,8455 | | |

Estas referencias permiten la identificación de los hidrocarburos de una muestra problema, por comparación con una base de datos establecida como archivo de referencia que se realiza bajo las mismas condiciones de operación que las muestras problema.

A la hora de cuantificar, el software DHA aplica los factores teóricos de respuesta. Estos factores son utilizados para la corrección de la respuesta del detector para cada uno de los hidrocarburos determinados por este método. Este procedimiento es necesario, ya que la respuesta de un detector FID a los hidrocarburos es determinada por el cociente del peso molecular del hidrocarburo en el analito con respecto al peso molecular total del analito. Los factores de respuesta se presentan en la Tabla 2.11 y son relativos al factor calculado para el heptano. Los cálculos están basados en la siguiente ecuación:

$$FR_i = \left[\frac{M_C n_C + M_H n_H}{n_C} \right] 0,83905 / M_C \quad (2.19)$$

donde FR_i es el factor relativo por tipo de hidrocarburo de un determinado número de carbonos; M_C es la masa molecular del C; n_C es el número de moléculas de C en el grupo; M_H es la masa molecular del H; y n_H es el número de hidrógenos en el grupo. 0,83905 es el factor de corrección con *n*-heptano como unidad (1,0000).

Tabla 2.11. Factores de respuesta teóricos FID relativos al heptano

| Número de carbonos | Parafinas saturadas | Parafinas insaturadas | Naftenos saturados | Naftenos insaturados | Aromáticos |
|--------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|------------|
| 1 | 1,1207 | - | - | - | - |
| 2 | 1,0503 | - | - | - | - |
| 3 | 1,0268 | 0,9799 | - | - | - |
| 4 | 1,0151 | 0,9799 | - | - | - |
| 5 | 1,0080 | 0,9799 | 0,9799 | 0,9517 | - |
| 6 | 1,0034 | 0,9799 | 0,9799 | 0,9564 | 0,9095 |
| 7 | 1,0000 | 0,9799 | 0,9799 | 0,9598 | 0,9195 |
| 8 | 0,9975 | 0,9799 | 0,9799 | 0,9623 | 0,9271 |
| 9 | 0,9955 | 0,9799 | 0,9799 | 0,9642 | 0,9329 |
| 10 | 0,9940 | 0,9799 | 0,9799 | 0,9658 | 0,9376 |

Una vez identificados los picos y corregidas sus áreas, se calcula el porcentaje en masa de cada componente:

$$\% \text{ masa componente } i = \frac{\text{Área corregida}}{\sum \text{Áreas corregidas}} \cdot 100 \quad (2.20)$$

2.5.3 Conversión de Plásticos

La conversión de poliestireno en las reacciones de hidrocraqueo está definida como la transformación de las cadenas poliméricas a productos volátiles o de bajo peso molecular. Esta transformación involucra sólo las reacciones de fin de cadena, y determina el cambio másico de polímero en el sistema de reacción. Por tanto, las reacciones de ruptura aleatoria que conllevan el cambio molar no contribuyen a la conversión directamente.

La conversión, X , de la reacción de hidrocraqueo de plástico se calcula con la concentración del plástico en disolución en muestras tomadas a distintos tiempos de reacción, $C_{PS,t}$, respecto a la concentración inicial, $C_{PS,0}$, como se indica en la siguiente ecuación:

$$X = \frac{C_{PS,0} - C_{PS,t}}{C_{PS,0}} \quad (2.21)$$

2.5.4 Peso Molecular Promedio de los Plásticos

Mediante el mismo análisis de GPC, y con la recta de calibrado que relaciona el tiempo de retención con el logaritmo de número promedio de pesos

moleculares del plástico, $\log(M_w)$, se pueden determinar las distribuciones de tamaño de PS y por ende el cambio que sufren las macromoléculas de plástico durante el proceso de hidrocraqueo.

2.5.5 Selectividad de los Productos de Hidrocraqueo

El balance de materia y la selectividad a los distintos productos de reacción se calcula y se presenta con base al carbono. Esto es debido a que el detector FID del cromatógrafo de gases no es adecuado para la determinación del hidrógeno a la salida del sistema.

La identificación y cuantificación de los productos se realiza mediante el software Dragon-DHA, de acuerdo con el procedimiento mostrado en la Sección 2.5.2. El proceso de análisis se realiza tanto para las muestras líquidas como para las de gases. Los resultados de cromatografía, junto con los datos de peso inicial y peso final en el reactor, permiten calcular el balance de masa.

2.6 MODELO CINÉTICO DE DISTRIBUCIÓN CONTINUA

Los procesos de degradación de plásticos generalmente implican los clásicos mecanismos de iniciación, propagación y terminación. En este trabajo, se emplea un modelo ampliamente difundido en la bibliografía que permite describir la degradación de plásticos en disolución, denominado modelo cinético de distribución continua [175-181]. Para la aplicación de este modelo, se requiere conocer la evolución de la distribución de los pesos moleculares de las cadenas de polímero, M_n , determinada por las reacciones de ruptura aleatoria de cadena, y la conversión del plástico a productos volátiles, X , determinada por las reacciones de

ruptura de fin de cadena, para determinar los coeficientes cinéticos de las reacciones de ruptura para diferentes temperaturas [182].

Dado que el polímero, $p(x)$, es una mezcla de diferentes tamaños moleculares, durante su degradación el peso molecular (x) es una variable continua. La concentración molar del polímero en el rango de peso molecular ($x, x+dx$), depende del tiempo y se representa por $p(x,t)dx$. El comportamiento temporal de la distribución está descrito por los momentos dependientes del tiempo de la distribución del peso molecular, $p(x,t)$, y se define por

$$p^{(n)}(t) = \int_0^x x^n p(x,t) dx \quad (2.22)$$

donde la concentración molar del polímero es el momento cero de la distribución, $p^{(0)}(t)$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, y la concentración másica es el momento primero $p^{(1)}(t)$ en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. El peso molecular expresado como el número promedio, M_n , se define como:

$$M_n = \frac{p^{(1)}}{p^{(0)}} \quad (2.23)$$

La degradación del polímero se puede describir a partir de una combinación entre las reacciones de escisión aleatorias, formación de radicales y reacciones de terminación, para obtener monómeros, dímeros y trímeros, Q , que se asume que tienen un peso molecular medio, x_0 :



$$p(x) \xrightarrow{k_s(x)} \left(\frac{x}{x_0} \right) Q \quad (2.25)$$

Las ecuaciones de velocidad de los balances de población pueden escribirse en términos de t:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -k_r(x)p(x,t) + 2 \int_0^{\infty} k_r(x')p(x',t)\Omega(x,x')dx' - k_s(x)p(x) \quad (2.26)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{x}{x_0} \right) k_s(x)p(x)dx \quad (2.27)$$

donde k_r es el coeficiente de velocidad de reacciones de escisión aleatoria y, asumiendo que es proporcional a M_n , $k_r(x)=k_r x$; $\Omega(x,x')=1/x$ es el núcleo de reacción para una misma probabilidad de escisión en cada enlace; y k_s es el coeficiente de velocidad de reacción de fin de cadena, independiente de M_n , $k_s(x)=k_s$. De acuerdo con esto, se obtiene una ecuación general para diferentes momentos:

$$\frac{dp^{(n)}}{dt} = -k_s p^{(n)} - \left[\frac{n-1}{n+1} \right] k_r p^{(n+1)} \quad (2.28)$$

El desarrollo de los momentos cero y primero de la ecuación general está dado por:

$$\frac{dp^{(0)}}{dt} = -r^{(0)} = -k_s p^{(0)} + k_r p^{(1)} \quad (2.29)$$

$$\frac{dp^{(1)}}{dt} = -r^{(1)} = -k_s p^{(1)} \quad (2.30)$$

Resolviendo las Ecuaciones 2.29 y 2.30 simultáneamente con las condiciones iniciales $p^{(0)}(t=0)=p_0^{(0)}$ y $p^{(1)}(t=0)=p_0^{(1)}$, se obtiene:

$$p^{(0)} = \left(p_0^{(0)} + k_r p_0^{(1)} t \right) \exp(-k_s t) \quad (2.31)$$

$$p^{(1)} = p_0^{(1)} \exp(-k_s t) \quad (2.32)$$

Dividiendo la Ecuación 2.31 por la Ecuación 2.32 y aplicando la definición de la Ecuación 2.23, resulta:

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = k_i t \quad (2.33)$$

Por otro lado, sustituyendo la Ecuación 2.32 en la Ecuación 2.27, se obtiene:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{k_s p_0^{(1)} \exp(-k_s t)}{x_0} \quad (2.34)$$

que integrada con la condición inicial $Q(t=0)=0$,

$$Qx_0 = p_0^{(1)} (1 - \exp(-k_s t)) \quad (2.35)$$

Añadiendo la Ecuación 2.32 a la Ecuación 2.35 se obtiene,

$$Qx_0 + p^{(1)} = p_0^{(1)} \quad (2.36)$$

El significado de la Ecuación 2.36 se traduce como la conservación de la masa a cualquier tiempo durante el proceso. Reescribiendo dicha ecuación linealmente en función del tiempo, se obtiene:

$$-\ln(1 - X) = k_s t \quad (2.37)$$

Mediante las ecuaciones 2.33 y 2.37 se pueden resolver los valores de los coeficientes de velocidad k_r y k_s basándose en los datos experimentales obtenidos.

CAPÍTULO 3

MECANISMO, CINÉTICA Y TRANSPORTE DE MASA EN EL HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS

3 MECANISMO, CINÉTICA Y TRANSPORTE DE MASA EN EL HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS

Se sabe que gran parte de los procesos de degradación térmica de plásticos presentan limitaciones de transferencia de masa y de calor, debido a que las moléculas de plásticos tienen gran tamaño y alta viscosidad al fundirse para formar una fase fluida [183]. Algunos estudios sugieren que las reacciones de degradación en fase líquida y con el plástico disuelto podrían reducir estas resistencias [184], y específicamente Murakata y cols. [185] encontraron que la concentración de poliestireno en disolución y el tipo de disolvente empleado influyen en la conversión de polímero cuando se realizan procesos de degradación térmica.

Madras y cols. [186] realizaron otros estudios de degradación térmica de plásticos en disolución en aceite mineral a temperaturas entre 513–573 K, así como estudios del efecto de compuestos líquidos donantes de hidrógeno como disolventes de poliestireno, a 548 K y mediante adición de 6-hidroxitetralina [187].

Partiendo de la conclusión de que los plásticos disueltos se degradan más fácilmente que los plásticos puros fundidos, debido entre otras cosas a la disminución de la viscosidad y al aumento de la difusividad, se han estudiado una diversa gama de disolventes para tal fin. En el caso específico del poliestireno, cabe mencionar la degradación del plástico en benceno [175], tolueno [182], *n*-hexano

[188], acetona [189], *n*-pentano y ciclohexano [190], bajo condiciones de operación sub- y supercríticas.

El proceso de hidrocrqueo catalítico de plásticos involucra un sistema altamente complejo porque en las reacciones estarían presentes tres fases: líquida, sólida y gaseosa. Este sistema involucra diferentes etapas de transferencia de masa de reactivos y productos, tal y como se muestra en la Figura 3.1.

El reactivo gaseoso, hidrógeno, debe primero ser transportado desde la fase gaseosa hasta la fase líquida, posteriormente desde la fase líquida hasta la superficie externa del catalizador y, finalmente, difundirse en el catalizador, hasta alcanzar los centros activos en la superficie interna.

El plástico, que se encuentra disuelto en la fase líquida, requiere de dos etapas: el transporte desde el líquido hasta la superficie del catalizador y la difusión interna, siempre que sea posible, hasta los centros activos en los poros del catalizador [191,192].

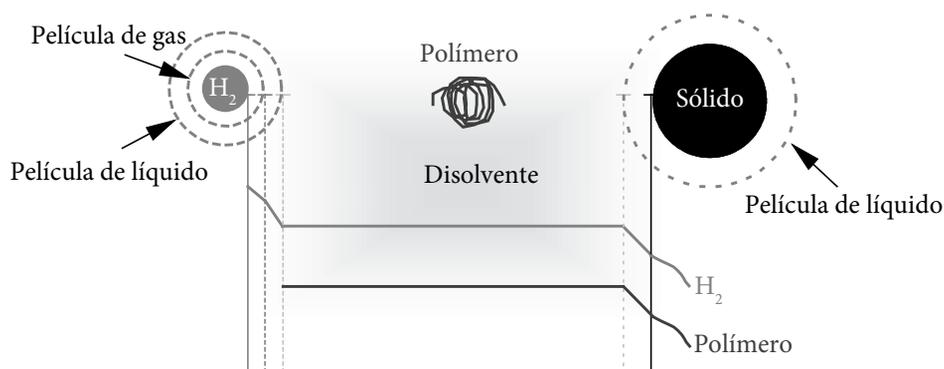


Figura 3.1. Resistencias de transporte de masa en el hidrocrqueo de plásticos disueltos

Muchos de los estudios de craqueo e hidrocraqueo catalítico de plásticos se han centrado en las variables de proceso y en la caracterización de los productos obtenidos. Tan solo recientemente se empieza a relacionar la actividad catalítica con las características de los catalizadores y a diseñar catalizadores que se adapten mejor a la naturaleza de los plásticos. Sin embargo, hay muy poca información acerca del transporte de masa en reacciones de degradación catalítica de polímeros sobre catalizadores, siendo éste un factor clave en el proceso, teniendo en cuenta las grandes dimensiones de las moléculas de plástico.

En este capítulo se presenta un estudio experimental preliminar a través de reacciones de hidrocraqueo de plásticos bajo diferentes condiciones de operación y mediante uso del catalizador bifuncional Pt/HBeta. Todo el estudio está realizado con poliestireno como plástico modelo, pero las conclusiones, con pequeños matices, se pueden extrapolar al conjunto de las poliolefinas.

Este estudio pretende obtener información relevante del proceso, tal como mecanismo de reacción, cinética y la comprensión de los fenómenos de transporte de masa, gas-líquido, líquido-sólido y difusión interna, involucrados en el proceso de hidrocraqueo de plásticos. Con el fin de complementar la información experimental, se evalúan cuantitativamente las velocidades de transporte, con correlaciones ampliamente usadas en la bibliografía. El principal objetivo es determinar la condiciones de operación óptimas, en la cuales llevar a cabo reacciones de hidrocraqueo de poliestireno, que permitan comparar la actividad de diversos catalizadores.

3.1 CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR

El catalizador Pt/HBeta se preparó y caracterizó en nuestro laboratorio, y se aborda en el capítulo siguiente, junto con otros catalizadores bifuncionales. Sin embargo, a manera de resumen, se presentan algunas de sus características, que se van a usar a lo largo del capítulo, en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características del catalizador Pt/HBeta

| | |
|--|-------|
| Superficie BET [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] | 406 |
| Superficie microporosa [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] | 219 |
| Superficie externa [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] | 187 |
| Volumen de poros [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] | 0,93 |
| Volumen de microporos [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] | 0,11 |
| Diámetro de microporos [nm] | 0,57 |
| Diámetro de mesoporos [nm] | 15,5 |
| Acidez total [$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$] | 475 |
| Contenido de Pt [% en masa] | 0,50 |
| Dispersión metálica, D | 0,70 |
| Porosidad, ϵ | 0,718 |
| Densidad real, ρ_p [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] | 2,73 |
| Densidad aparente, ρ_a [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] | 0,772 |

3.2 MECANISMO DE REACCIÓN DEL HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS

En esta sección se discute el mecanismo de degradación del poliestireno, con base en el seguimiento del polímero residual y de los productos de la reacción. A modo ilustrativo, en la Figura 3.2 se muestran una serie de cromatogramas típicos de la evolución de la degradación de poliestireno con el tiempo en un proceso de hidrocraqueo. Se observa que, a medida que la reacción avanza, el peso

molecular del poliestireno decrece, lo que sugiere una ruptura aleatoria de las cadenas poliméricas. Así mismo, el área bajo la curva del pico asociado al polímero decrece a medida que avanza la degradación, dando lugar a pequeños picos que, por su peso molecular, se asocian a trímeros y dímeros y, finalmente, un último pico que crece y que se asocia a los productos líquidos de degradación.

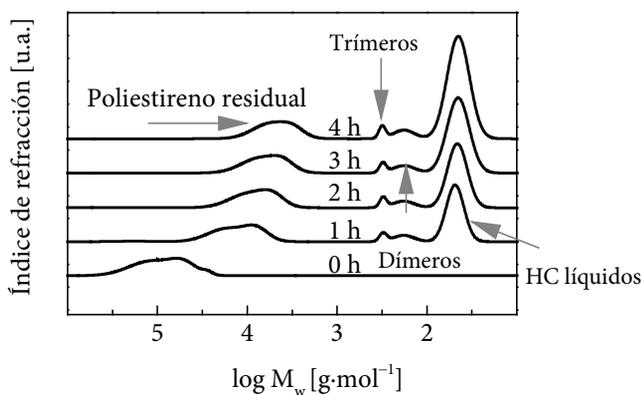


Figura 3.2. Cromatogramas GPC de PS antes y después de hidrocraqueo sobre Pt/HBeta

Al comparar los cromatogramas de GPC obtenidos en el hidrocraqueo con los encontrados en la bibliografía para procesos de degradación térmica y catalítica [193], se observa que el comportamiento es similar, por lo que se puede asimilar el mecanismo de hidrocraqueo y el de degradación térmica al de polimerización, en cuanto a las etapas involucradas: iniciación, propagación y terminación. Este hecho ha sido puesto de manifiesto a la hora de interpretar el mecanismo de degradación mediante tratamiento térmico [194] y degradación catalítica del poliestireno [195,196].

En cada una de las etapas de degradación de los plásticos se producen diversas reacciones. Con respecto a las reacciones catalíticas, se debe tener en cuenta la complejidad de los catalizadores bifuncionales, ya que contienen centros activos de naturaleza ácida y metálica y, a su vez, los centros ácidos son de dos tipos: Lewis y Brønsted. Esto significa que hay tres tipos de centros activos pudiendo tomar parte en las reacciones de hidrocraqueo.

Con los experimentos y análisis realizados no se puede conocer exactamente el tipo de interacción que se da entre los centros activos del catalizador y los polímeros. Sin embargo, en base a los productos obtenidos, y por analogía con los hidrocarburos de cadenas intermedias, se puede establecer una teoría acerca de las reacciones involucradas en la degradación de plásticos.

3.2.1 Iniciación

En la iniciación, primera etapa de una reacción de hidrocraqueo, las cadenas poliméricas se rompen aleatoriamente. Por cada cadena de polímero que se rompe se forman dos cadenas más cortas. Se puede considerar como indicativo de este tipo de reacciones el cambio en peso molecular promedio que experimenta el poliestireno durante el proceso de degradación. En la Figura 3.3 se presenta la evolución del peso molecular promedio del poliestireno durante el hidrocraqueo bajo las siguientes condiciones: M_w inicial, 35000 g·mol⁻¹; 100 % Poliestireno, 5 % catalizador Pt/HBeta, 623 K, 10 MPa y 1800 rpm.

De la información obtenida de la reacción no se pueden inferir directamente las reacciones involucradas en la etapa de iniciación. Se ha sugerido que el mecanismo basado en la química de los iones carbenio, que es el modelo

clásico para describir la ruptura de cadenas de hidrocarburos [197], puede ser válido para explicar las reacciones de ruptura de polímeros [68].

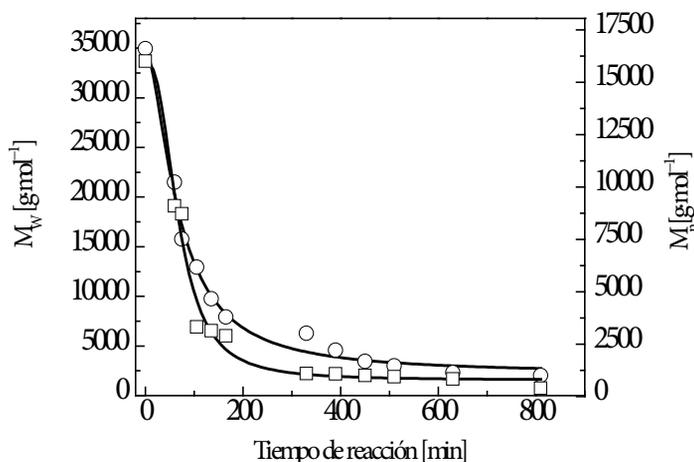


Figura 3.3. Evolución con el tiempo del peso molecular de PS en el hidro craqueo de PS (M_w 35000 $g \cdot mol^{-1}$). Condiciones de operación: 100 % PS, 623 K, 10 MPa de H_2 , 1000 rpm y 5 % en masa de catalizador Pt/HBeta. Clave: \circ , M_w ; \square , M_n

Las reacciones de iniciación aplicadas al poliestireno se presentan en la Figura 3.4. Inicialmente, la presencia de centros metálicos en el catalizador, platino en este caso, favorece reacciones de hidrogenación–deshidrogenación. Por tanto, es de esperar que durante el hidro craqueo estos centros activos promuevan la reacción (1) de la figura, que corresponde a la deshidrogenación de las cadenas poliméricas para formar una olefina.

En reacciones catalizadas por centros Brønsted, se produce la protonación de la olefina, reacción (2), y finalmente una ruptura del enlace carbono–carbono (3) dando lugar a la formación de cadenas más cortas, de las cuales una es un ion carbenio y, la otra, una cadena saturada.

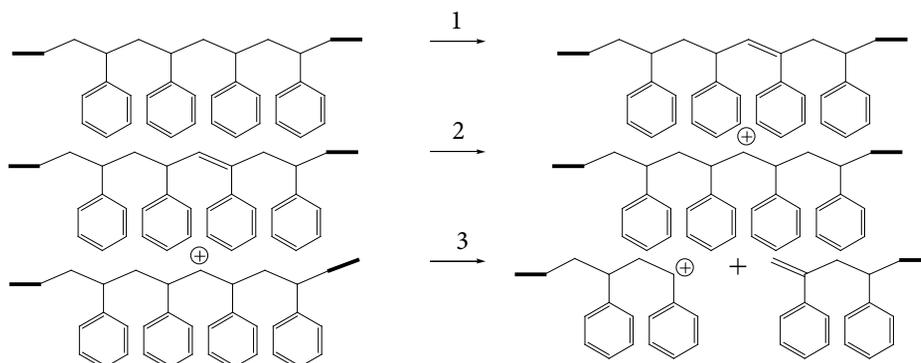


Figura 3.4. Mecanismo de iniciación en el hidrocrqueo de poliestireno vía intermedios de iones carbenio

La degradación de poliestireno sobre centros ácidos tipo Brønsted suele producir benceno e indanos. El análisis de los productos de la fracción líquida del hidrocrqueo de poliestireno muestra que en este proceso también se obtienen estos productos, tal y como se muestra en el cromatograma de la Figura 3.5.

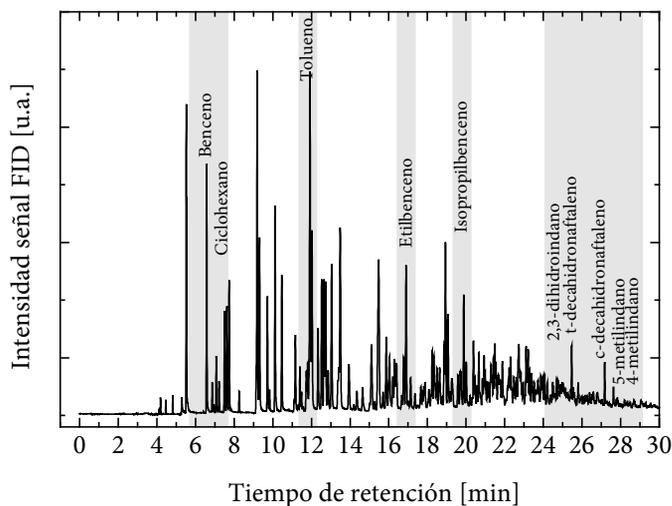


Figura 3.5. Cromatograma de una muestra de productos líquidos obtenidos en el hidrocrqueo de PS, donde se indica la presencia de benceno e indanos

Estos productos sugieren que tiene lugar otro mecanismo de iniciación adicional en este tipo de centros. Zhang y cols. [196] han propuesto un mecanismo que permite explicar la presencia de benceno e indanos en los productos de reacción. Este mecanismo consiste en que un protón puede sumarse a la zona rica en electrones de donde cuelga el grupo fenilo (4), que da como resultado un ion carbenio intermedio. Este intermedio se degrada vía escisión β , rompiendo el enlace carbono-carbono que une la cadena con el grupo fenilo, y se produce otro ion carbenio intermedio diferente al anterior (5). Este segundo ion carbenio también se degrada vía escisión β , rompiendo el enlace carbono-carbono de la cadena principal, dando lugar a dos cadenas de menor tamaño (6). A partir del último carbenio intermedio, se puede dar otra reacción de ruptura. Si al ion carbenio se junta un grupo fenilo adyacente, a través de una reacción de adición 1,5 con posterior eliminación de un protón, se formaría una estructura de indano dentro de la cadena de poliestireno (7). Las reacciones correspondientes a la protonación de grupos fenilo se representan en la Figura 3.6.

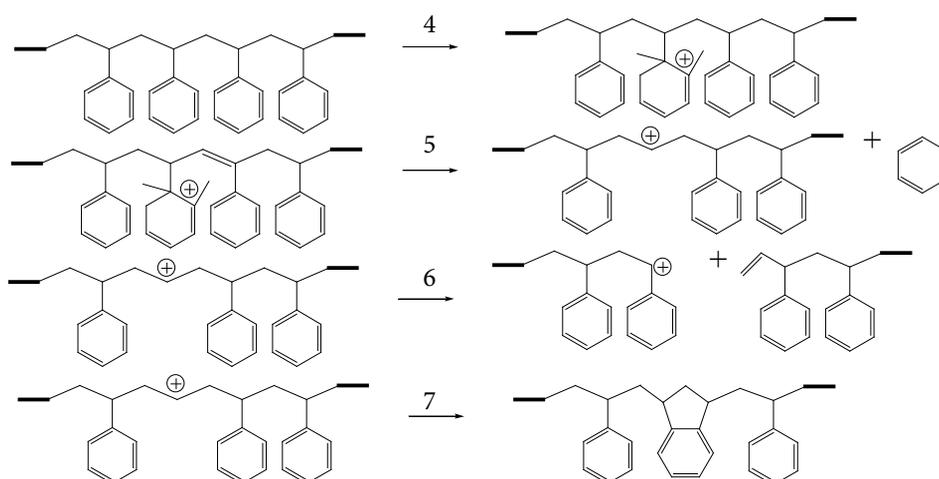


Figura 3.6. Mecanismo de iniciación vía protonación del grupo fenilo en el hidrocrackeo de PS

Con respecto al papel de los centros ácidos tipo Lewis en las reacciones de iniciación, se piensa que podrían seguir un mecanismo similar al de los centros Brønsted. Sin embargo, la protonación previa a la ruptura del enlace carbono-carbono sólo es posible si los centros Lewis interactúan con impurezas polares adsorbidas en el catalizador, como por ejemplo agua [198]. En las condiciones de proceso usadas en este estudio, es poco probable que los centros ácidos tipo Lewis participen activamente en las reacciones de iniciación.

Finalmente, no se deben descartar reacciones de iniciación debidas al proceso térmico, ya que en la bibliografía hay estudios de degradación de poliestireno realizados a baja temperatura [186,199] que ponen de manifiesto la ruptura aleatoria de las cadenas. El mecanismo térmico implica reacciones de escisión de cadena con la respectiva producción de radicales (8). Por otro lado, también es posible la escisión del enlace carbono-hidrógeno para formar un radical intermedio (9), con posterior ruptura vía escisión β , que dan lugar a una olefina y a un radical (10) [194,200]. Estas reacciones se observan en la Figura 3.7.

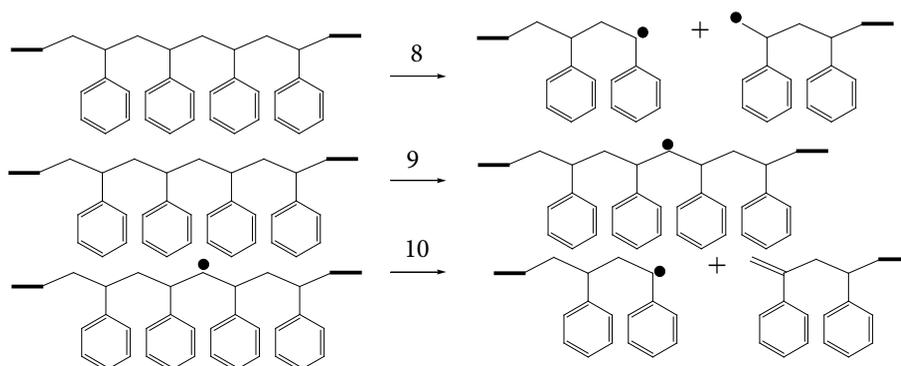


Figura 3.7. Mecanismo de reacciones de iniciación debida a procesos térmicos

3.2.2 Propagación

A través de las reacciones de propagación, las cadenas poliméricas con iones carbenio, que se han formado durante la etapa de iniciación, prosiguen su degradación, dando lugar a una disminución del tamaño de las moléculas de polímero. En esta etapa, lo más importante es la formación de hidrocarburos de bajo peso molecular, del orden de monómeros y oligómeros. Cabe resaltar que el cambio en el peso molecular de los polímeros está más afectado por reacciones de iniciación que por reacciones de propagación.

El mejor indicativo de las reacciones de propagación es un análisis de los productos de bajo peso molecular obtenidos durante la degradación. La formación de estos productos es lo que está definido como conversión, y en la Figura 3.8 se observa la evolución de esta variable con el tiempo.

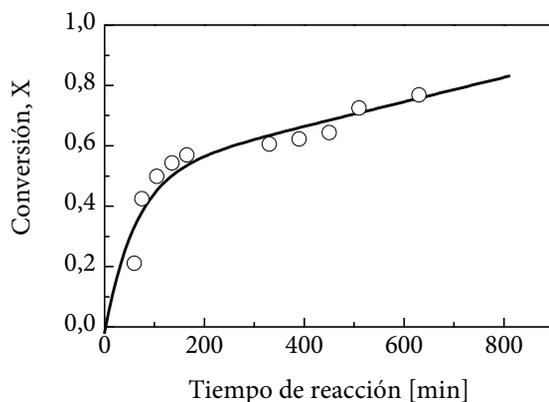


Figura 3.8. Evolución de la conversión con el tiempo durante el hidro craqueo de PS (M_w 35000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Condiciones de operación: 100 % PS, 623 K, 10 MPa de H_2 , 1000 rpm y 5 % en masa de catalizador Pt/HBeta

Con respecto a la conversión, claramente se pueden identificar tres grupos de productos: los trímeros, los dímeros y otros hidrocarburos de bajo peso molecular (ver Figura 3.2). En la Figura 3.9 se presenta el rendimiento de cada uno de estos grupos con respecto a la conversión. En ella, se observa que el grupo de dímeros y trímeros pasa por un máximo, luego se puede afirmar que en el hidro craqueo este tipo de productos de degradación del polímero son compuestos intermedios que posteriormente se transforman en productos de menor tamaño.

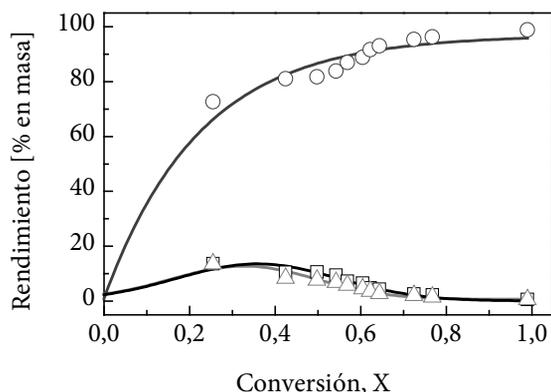


Figura 3.9. Rendimiento de productos según el peso molecular, en función de la conversión durante el hidro craqueo de PS (M_w 35000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Condiciones de operación: 100 % PS, 623 K, 10 MPa de H_2 , 1000 rpm y 5 % en masa de catalizador Pt/HBeta. Clave: \square , trímeros; \triangle , dímeros; \circ , derivados de monómero

Por otro lado, y lógicamente, el rendimiento de los productos líquidos y gases aumenta continuamente. A simple vista, observando el cromatograma de la Figura 3.5 correspondiente a la fracción líquida obtenida mediante el proceso catalítico, y comparándolo con los productos de la degradación térmica, que son, mayoritariamente, tolueno, estireno y α -metilestireno, se puede observar que el

proceso catalítico es más intensivo que el térmico, ya que se obtiene una distribución de hidrocarburos más amplia.

Es evidente que el proceso catalítico transforma los productos de las reacciones de propagación, con lo cual es difícil establecer una asociación directa. Sin embargo, del proceso térmico se puede inferir que el tolueno, el estireno, el α -metilestireno y los oligómeros son productos de reacción de la etapa de propagación. Algunos de los productos de degradación directa no se encuentran en la fracción líquida del hidrocraqueo catalítico, pero hay otros que están claramente relacionados con ellos. Es el caso del etilbenceno y el etilciclohexano, que seguramente provienen del estireno, y compuestos como el isopropilbenceno y otros alquilbencenos de 9 carbonos, con sus respectivos naftenos, los cuales tendrían origen en el α -metilestireno.

De la interpretación de estos resultados, y por comparación con el proceso térmico, se sugiere que los mecanismos de las reacciones involucradas en la etapa de propagación son las que se resumen en la Figura 3.10, y se indican a continuación.

La reacción principal es la descomposición de las cadenas con iones carbenio vía escisión β , en la cual se rompe el enlace β del centro iónico para producir una olefina y otro ion carbenio (11), como se muestra en la Figura 3.10.

De la Figura 3.9 se observa la presencia de oligómeros, lo cual es indicador de que los iones carbenio han reaccionado, vía transferencia de hidrógeno 1,3 (12) y transferencia de hidrógeno 1,5 (13), con posterior ruptura, vía

escisión β , que da lugar a la formación de dímeros (14) y trímeros (15), tal como se observa en la Figura 3.10.

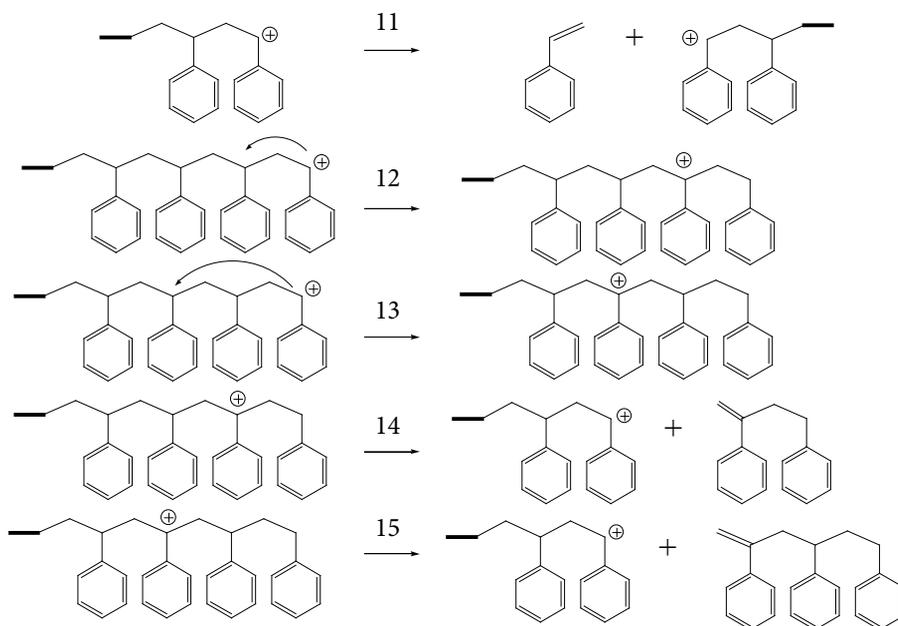


Figura 3.10. Reacciones involucradas en la etapa de propagación en el hidrocraqueo de PS

3.2.3 Terminación

Esta última etapa del mecanismo de degradación de polímeros agrupa a las reacciones que frenan o ponen fin a las reacciones de propagación. Específicamente, se trata de reacciones que anulan el ion carbenio. Aunque de los datos obtenidos sobre Pt/HBeta no se pueden inferir este tipo de reacciones, la comparación del proceso de degradación térmico y catalítico sugiere que ciertos catalizadores inhiben la propagación de las reacciones de degradación. Éste es el caso del Pt/Al₂O₃, en que se observa que el proceso catalítico se ve desfavorecido

frente a un proceso térmico a las mismas condiciones de operación. Esta diferencia puede ser atribuida a reacciones de hidrogenación del ion carbenio (16), que tienen lugar en los centros metálicos activos del catalizador [201]. Otros autores sugieren que pueden producirse reacciones de recombinación (17) y desproporción (18) que terminan con los radicales [194,200]. Las reacciones de terminación se resumen en la Figura 3.11.

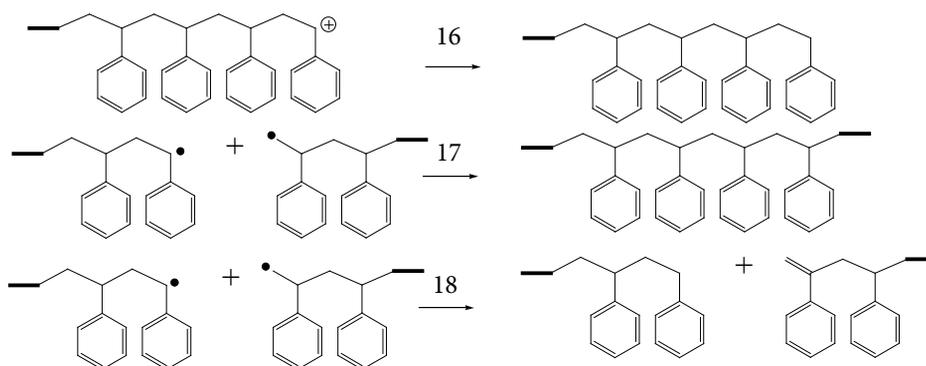


Figura 3.11. Reacciones involucradas en la etapa de terminación en el hidrocrqueo de PS

3.2.4 Reacciones Secundarias

Se ha mencionado que la distribución de los productos de peso molecular bajo es muy amplia, pero no se ha profundizado en su composición. La gran variedad de productos se debe a las reacciones de transformación de los compuestos primarios de degradación del poliestireno sobre el catalizador. De hecho, no se han encontrado olefinas, como el estireno y el α -metilestireno, que sí permanecen en los productos líquidos en procesos térmicos y sobre catalizadores básicos [73,193].

El análisis de los productos de los hidrocarburos líquidos y gases se realizó con ayuda del software Dragon DHA, que permite identificar y cuantificar los productos y agruparlos en *lumps* según el tipo de hidrocarburos. Justamente, la agrupación discreta de moléculas o *lumps* es una de las aproximaciones que se han tomado para el estudio de los procesos en los cuales hay gran número de componentes y reacciones, que hacen muy difícil un análisis pormenorizado.

Partiendo de la base de que inicialmente todos los compuestos de degradación del PS son aromáticos, el estudio de la evolución de los *lumps* de parafinas (P), isoparafinas (I), olefinas (O), naftenos (N) y aromáticos (A) con respecto a la conversión de poliestireno, que se presenta en la Figura 3.12, da una idea de las reacciones de transformación que se llevan a cabo. Estas reacciones secundarias son, en su mayoría, promovidas por catalizadores bifuncionales durante el proceso de hidrocrackeo.

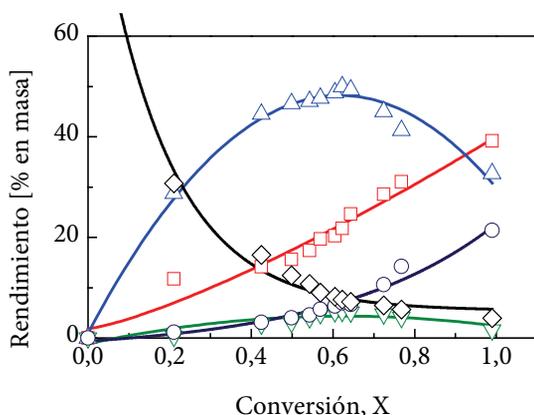


Figura 3.12. Rendimiento de los productos según tipo de hidrocarburos, en función de la conversión de PS (M_w 35000 $g \cdot mol^{-1}$). Condiciones de operación: 100 % PS, 623 K, 10 MPa de H_2 , 1000 rpm y 5 % en masa de catalizador Pt/HBeta. Clave: ○, parafinas; □, isoparafinas; ▽, olefinas; △, naftenos; ◇, aromáticos

En primer lugar, a bajas conversiones, se observa que el grupo más importante de compuestos corresponde a los naftenos, luego se han producido reacciones de hidrogenación de compuestos aromáticos, promovidas principalmente sobre los centros metálicos del catalizador. La evolución de este *lump* pasa por un máximo, lo que significa que los naftenos son una etapa intermedia en la producción de otro tipo de hidrocarburos.

Por otro lado, el rendimiento de los *lumps* de parafinas e isoparafinas se incrementa continuamente, debido principalmente a reacciones de ruptura de anillos. Se sabe que en este tipo de reacciones están involucrados tanto los centros ácidos como los metálicos. Aunque los hidrocarburos de estos *lumps* no están discriminados de acuerdo al número de carbonos, se ha podido evidenciar que las reacciones de craqueo también están presentes y, por ello, hay formación de hidrocarburos gaseosos; siendo este tipo de reacciones catalizadas por los centros ácidos.

Finalmente, se observan bajos rendimientos de olefinas, producto de deshidrogenación de compuestos o intermedios en las reacciones de ruptura de anillo e hidrogenación de aromáticos.

Como resumen global del mecanismo de hidrocraqueo de poliestireno sobre catalizadores bifuncionales, que involucra las reacciones de degradación del polímero y las reacciones posteriores de transformación de sus productos, se plantea el esquema que se presenta en la Figura 3.13.

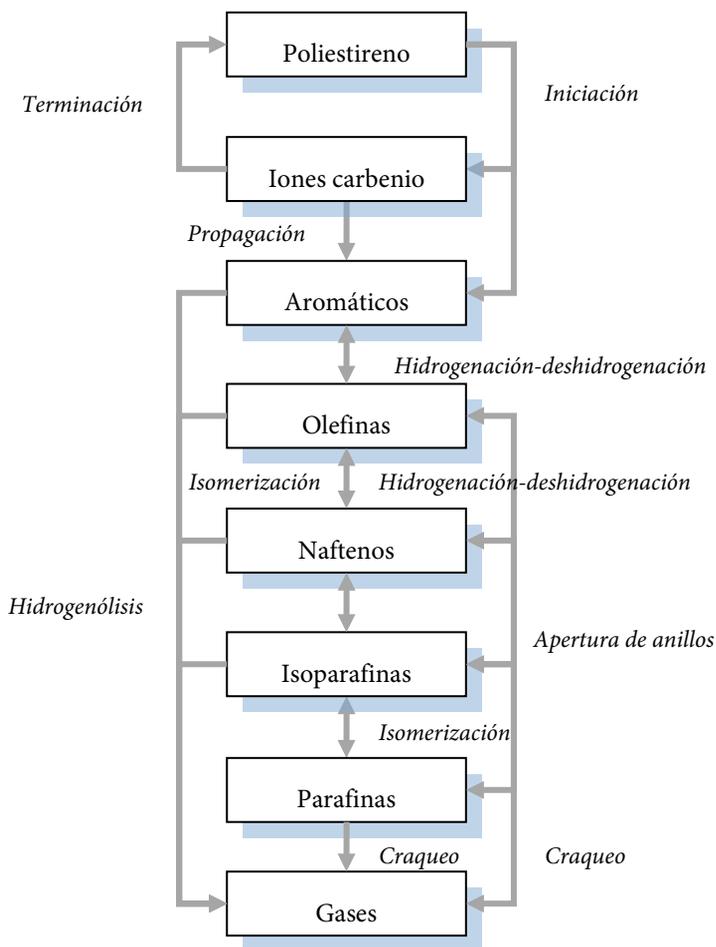


Figura 3.13. Esquema de las reacciones involucradas en hidro craqueo de poliestireno

3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN

El efecto de la temperatura se estudió en un rango entre 598 y 698 K, tomando como referencia la degradación del polímero virgen en termobalanza. Se realizaron experimentos de hidro craqueo de poliestireno manteniendo constantes las demás condiciones de operación.

En la Figura 3.14 se presenta la evolución del M_n con el tiempo a diferentes temperaturas. Los datos fueron obtenidos bajo las siguientes condiciones de operación: 5 % en masa de poliestireno (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) disuelto en decalina, bajo una presión inicial de 18 MPa de H_2 , agitación de 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ del catalizador Pt/HBeta con tamaño de partícula promedio de $230 \mu\text{m}$. Se observa que en todas las series de experimentos M_n decrece rápidamente al inicio de la reacción, y los incrementos de temperatura contribuyen a obtener polímero residual con menor tamaño molecular debido a que estos incrementos promueven tanto las reacciones de ruptura aleatoria como las de fin de cadena, que son las involucradas en la degradación de las moléculas de polímero.

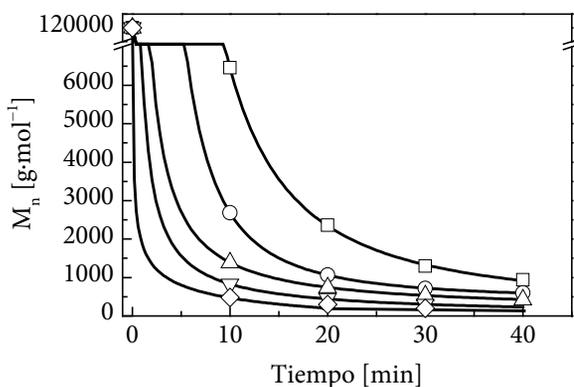


Figura 3.14. Efecto de la temperatura en el M_n del PS durante hidrocrackeo. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), 18 MPa de H_2 , 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta ($230 \mu\text{m}$). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K; ◇, 698 K

Por otro lado, en la Figura 3.15 se presentan los datos de conversión del poliestireno hacia hidrocarburos de bajo peso molecular, obtenidos con la misma serie de experimentos previamente descritos. Se observa que los incrementos de

temperatura favorecen la conversión de plástico, debido a que la temperatura promueve reacciones de ruptura de fin de cadena para dar lugar a moléculas de bajo peso molecular.

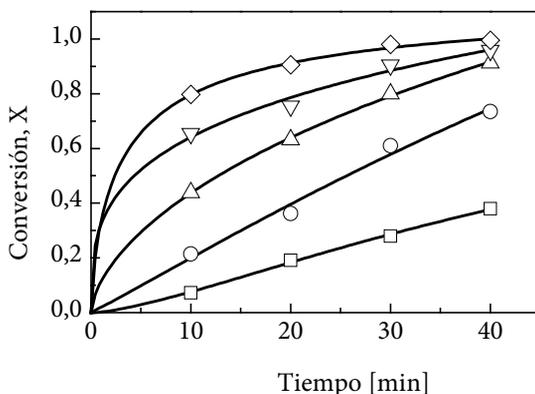


Figura 3.15. Efecto de la temperatura en la conversión de PS durante hidrocrqueo. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), 18 MPa de H_2 , 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K; ◇, 698 K

3.4 EFECTO DE LA PRESIÓN DE HIDRÓGENO

El efecto de la presión en la degradación del polímero mediante hidrocrqueo se estudió en un rango entre 4 y 20 MPa. El límite bajo se determinó por la presión de vapor de la decalina a 623 K y el límite alto por las especificaciones del equipo. Las condiciones de operación restantes se mantuvieron constantes: 5 % de poliestireno en decalina, 623 K, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta con tamaño promedio de 230 μm . Los datos a 40 min del M_n referido al tamaño molecular del poliestireno residual en disolución se presentan en la Figura 3.16 y la conversión en la Figura 3.17.

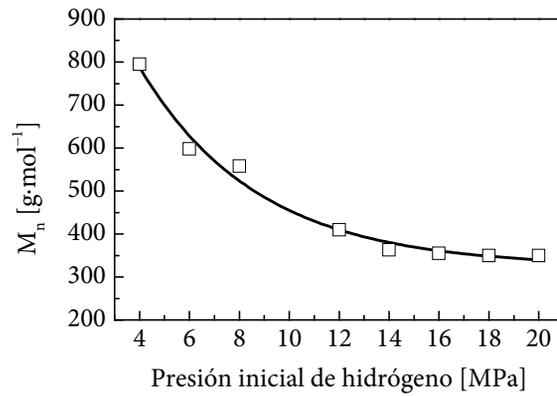


Figura 3.16. Efecto de la presión de H_2 en el M_n del PS durante el hidrocrackeo. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), 18 MPa de H_2 , 1800 rpm, 2,36 $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta (230 μm) y 40 min

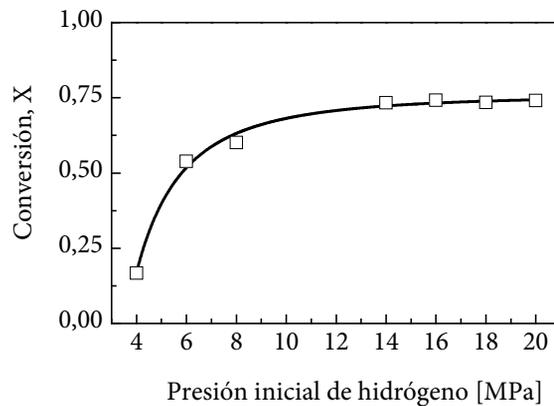


Figura 3.17. Efecto de la presión de H_2 en la conversión de hidrocrackeo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), 18 MPa de H_2 , 1800 rpm, 2,36 $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta (230 μm) y 40 min

Se puede observar que el incremento de presión contribuye a la degradación del polímero, es decir, menor tamaño molecular del residuo y mayor conversión hacia los productos de bajo peso molecular. Esta tendencia es más

acusada en el intervalo de baja presión, dentro del rango de trabajo. Por encima de 12 MPa el cambio en M_n y conversión de poliestireno con la presión es mínimo. De hecho, estos valores se mantienen constantes cuando el proceso se lleva a cabo a presiones entre 14 y 20 MPa.

Los resultados anteriores sugieren que, para el sistema de reacción operado bajo las condiciones descritas, en el cual la agitación se encuentra en el máximo de su capacidad, se requiere una presión parcial de H_2 de al menos 14 MPa para que los centros activos del catalizador, donde las reacciones tienen lugar, estén saturados con hidrógeno.

3.5 CINÉTICA DE HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS

En la Sección 2.6 se presentó un modelo de distribución continua que puede describir de forma general el comportamiento cinético del proceso de hidrocraqueo. El modelo fue desarrollado tomando como base ecuaciones cinéticas potenciales de primer orden. Las ecuaciones de velocidad de reacción potenciales se pueden comparar con las de transporte de masa y son convenientes para el diseño de procesos. La ecuación de la velocidad de reacción para el hidrocraqueo de poliestireno está dada por:

$$-r_{PS} = -\frac{1}{W} \frac{dN_{PS}}{dt} = kC_{PS}^a C_{H_2}^b \quad (3.1)$$

donde C_{PS} es la concentración molar de polímero en disolución, C_{H_2} es la concentración del H_2 en fase líquida, W es la masa de catalizador en el medio de

reacción, k es la constante cinética y, finalmente, a y b son los órdenes de reacción con respecto a los reactivos.

Para analizar los datos experimentales, si se agrupan por series en las cuales se haya mantenido la presión de H_2 constante, la ecuación de la velocidad de reacción se puede simplificar, colocando el término de la constante cinética en función de la concentración de H_2 . Como se ha observado en las Figuras 3.16 y 3.17, por encima de 14 MPa la velocidad de reacción es independiente de la presión de H_2 , lo que corresponde a un orden de reacción $b=0$. De esta forma, la Ecuación 3.1 se puede simplificar a:

$$-r_{PS} = kC_{PS}^a \quad (3.2)$$

Con respecto al orden de reacción para el polímero, a , en la bibliografía se encuentran numerosos trabajos que describen cinéticas de degradación de polímeros en disolución de primer orden. Sin embargo, antes de aplicar el modelo cinético de distribución continua propuesto, se comprobará el orden de reacción que mejor ajusta los datos experimentales a la forma integrada de la Ecuación 3.2.

Sobre la serie de datos de conversión mostrados en la Figura 3.15, obtenidos a 18 MPa de presión de H_2 , se ha comprobado el ajuste para los siguientes órdenes de reacción: 0, 1, 1,5 y 2. Los resultados de las constantes cinéticas obtenidas y el coeficiente de determinación (r^2), en cada caso, se presentan en la Tabla 3.2.

Claramente, se observa que los datos de conversión se ajustan a una cinética de primer orden, lo que supone que el planteamiento inicial del modelo

cinético de distribución continua, tal y como está desarrollado, puede ser útil para la descripción del proceso. Con $a=1$ en la Ecuación 3.2, se puede observar que k correspondería a k_s del modelo de distribución continua.

Tabla 3.2. Constantes cinéticas, k , y coeficiente de determinación del hidrocrqueo de poliestireno con diferentes órdenes de reacción

| Orden | T, K | 598 | 623 | 648 | 673 | 698 |
|-------|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | $k, \text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $8,98 \cdot 10^4$ | $1,83 \cdot 10^5$ | $2,48 \cdot 10^5$ | $2,78 \cdot 10^5$ | $3,05 \cdot 10^5$ |
| | r^2 | 0,99 | 0,98 | 0,52 | -2,53 | -14,03 |
| 1 | k, min^{-1} | $1,13 \cdot 10^{-2}$ | $3,09 \cdot 10^{-2}$ | $5,70 \cdot 10^{-2}$ | $7,88 \cdot 10^{-2}$ | $1,29 \cdot 10^{-1}$ |
| | r^2 | 0,97 | 0,94 | 0,97 | 0,96 | 0,95 |
| 1,5 | $k, \text{g}_{\text{Cat}}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{min}^{-1}$ | $2,55 \cdot 10^{-5}$ | $3,49 \cdot 10^{-5}$ | $5,35 \cdot 10^{-5}$ | $7,54 \cdot 10^{-5}$ | $1,37 \cdot 10^{-4}$ |
| | r^2 | -20,23 | -0,05 | 0,87 | 0,92 | 0,88 |
| 2 | $k, \text{g}_{\text{Cat}} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $1,38 \cdot 10^{-2}$ | $5,72 \cdot 10^{-2}$ | $1,94 \cdot 10^{-1}$ | $4,28 \cdot 10^{-1}$ | 1,21 |
| | r^2 | 0,94 | 0,71 | 0,82 | 0,71 | 0,63 |

En la Figura 3.18 se presenta el ajuste de M_n a la Ecuación 2.33 del modelo de distribución continua. Los datos representados corresponden a la serie de experimentos descrita en la Sección 3.3. Cada serie de temperatura se ajustó a una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente corresponde a la constante de velocidad de la reacción de ruptura aleatoria. En la Tabla 3.3 se presentan los resultados del cálculo de las constantes k_r , a diferentes temperaturas.

Asumiendo que las constantes calculadas se ajustan a la ecuación de Arrhenius linealizada, se tiene:

$$\ln k_r = \ln A_r - \frac{E_{ar}}{RT} \quad (3.3)$$

donde A_r es un factor preexponencial, E_{ar} es la energía de activación, R es la constante de los gases y T la temperatura de reacción.

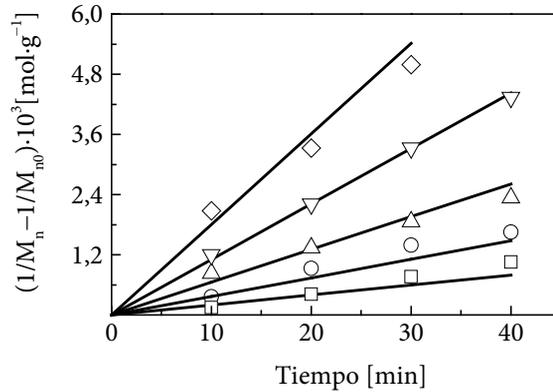


Figura 3.18. Ajuste de datos experimentales de M_n al modelo cinético de distribución continua. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), 18 MPa de H_2 , 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K; ◇, 698 K; —, modelo

Tabla 3.3. Constantes cinéticas k_r , de las reacciones de ruptura aleatoria de cadena en hidrocraqueo de poliestireno

| | 598 K | 623 K | 648 K | 673 K | 698 K |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $k_r, \text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ | $2,49\cdot 10^{-5}$ | $4,37\cdot 10^{-5}$ | $6,15\cdot 10^{-5}$ | $1,11\cdot 10^{-4}$ | $1,69\cdot 10^{-4}$ |
| r^2 | 0,97 | 0,99 | 0,98 | 0,99 | 0,99 |

En la Figura 3.19 se presenta el ajuste de las constantes de la velocidad de ruptura aleatoria de cadena en función de la temperatura de acuerdo con la Ecuación 3.3. Se observa que la ecuación de Arrhenius describe el efecto de la temperatura en las constantes cinéticas y, a partir del ajuste lineal, se han calculado los parámetros de Arrhenius: $E_{ar}=66,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $A_r=15,7 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

En cuanto al ajuste de los datos de conversión a la cinética de distribución continua, en la Figura 3.20 se presenta el ajuste de los datos a la Ecuación 2.37. Las pendientes de las rectas corresponden a las constantes cinéticas de primer orden de las reacciones de ruptura de fin de cadena, que se han presentado en la Tabla 3.2.

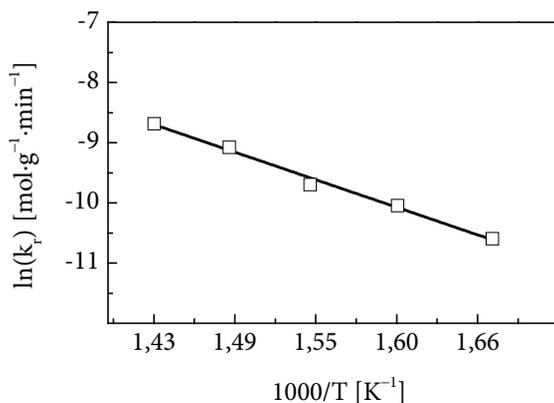


Figura 3.19. Ajuste de las constantes de velocidad de reacción de ruptura aleatoria a la ecuación de Arrhenius

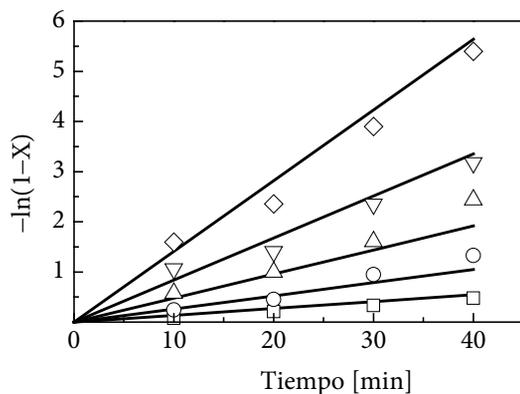


Figura 3.20. Ajuste de datos experimentales de conversión al modelo cinético de distribución continua. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹), 18 MPa de H₂, 1800 rpm y 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K; ◇, 698 K; —, modelo

Realizando el ajuste de las constantes a la ecuación de Arrhenius, se obtiene la recta mostrada en la Figura 3.21, donde la pendiente y el punto de corte con la ordenada permiten calcular los parámetros cinéticos asociados a la reacción de ruptura de fin de cadena: $E_{as}=81,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $A_s=1,67\cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$.

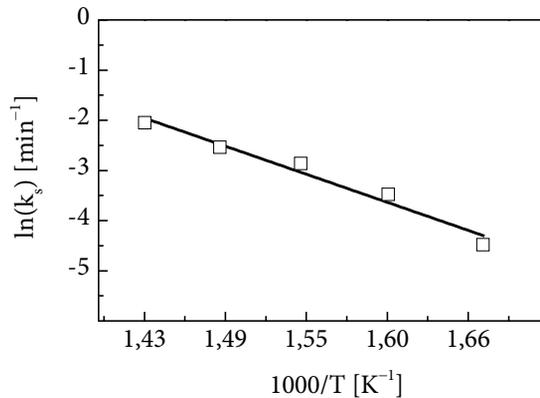


Figura 3.21. Ajuste de las constantes de velocidad de reacción de ruptura de fin de cadena a la ecuación de Arrhenius

3.6 CÁLCULO DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE MEZCLAS PS-DECALINA

La importancia que adquieren los procesos de transporte se debe principalmente al efecto de la interacción entre las moléculas de polímero. En la Figura 3.22 se muestran, de manera esquemática, los regímenes de concentración de las disoluciones de polímero. A bajas concentraciones las moléculas están aisladas una de otra por acción del disolvente, facilitando su difusión, en lo que se llama un régimen diluido o ideal. A medida que la concentración de polímero se incrementa, las moléculas empiezan a interactuar entre sí, alcanzando un régimen semidiluido. A partir de este punto, si se aumenta aún más la concentración, en un

régimen concentrado, las moléculas de polímero se encuentran totalmente entrecruzadas. En los regímenes semidiluidos y concentrados las disoluciones de polímero generalmente exhiben alta viscosidad y baja difusividad debido a la interacción de las moléculas individuales de polímero [202].

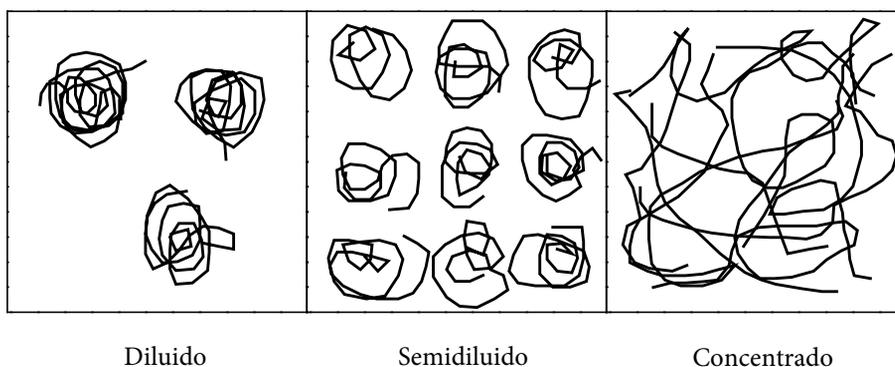


Figura 3.22. Regímenes de concentración de las disoluciones de polímeros

Para el estudio de las propiedades de transporte del sistema PS–decalina es fundamental conocer algunas propiedades fisicoquímicas de las mezclas. Dado que es difícil encontrar en la bibliografía los datos específicos requeridos a las condiciones de operación, antes del estudio de transporte de materia se presentan las estimaciones de propiedades como la densidad, viscosidad y difusividad, partiendo de las propiedades de los compuestos puros y a través de reglas de mezcla, mediante modelos que han demostrado validez para este mismo sistema.

3.6.1 Densidad

La ecuación de estado de Sánchez–Lacombe, SL–EOS (*Equation of state*) permite describir las propiedades termodinámicas de sistemas complejos, donde se

incluyen los polímeros disueltos en líquidos orgánicos [203,204]. Esta ecuación expresa la densidad reducida como función de la temperatura y la presión reducidas, usando tres parámetros para cada uno de los componentes puros:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (3.4)$$

donde $\tilde{\rho}$, \tilde{P} y \tilde{T} , son la densidad, la presión y la temperatura reducidas, que se definen como:

$$\tilde{P} = P / (\epsilon^* / v^*) \quad (3.5)$$

$$\tilde{T} = T / (\epsilon^* / R) \quad (3.6)$$

$$\tilde{\rho} = 1 / \tilde{v} = \rho / (M / (v^* \cdot r)) \quad (3.7)$$

donde r es el número de segmentos por molécula, ϵ^* es la energía de interacción por segmento, v^* es el volumen de empaquetamiento compacto por segmento, R la constante de los gases y M el peso molecular.

En la bibliografía se encuentran estudios en los cuales se muestra cómo la SL-EOS permite predecir la termodinámica de los sistemas decalina–poliestireno, a través de la comparación del ajuste de datos experimentales [205,206]. Con base en lo anterior, se ha estimado la densidad de los compuestos individuales y de la disolución, teniendo en cuenta los parámetros mostrados en la Tabla 3.4 y las reglas de mezcla que se detallan a continuación:

Tabla 3.4. Parámetros de los compuestos puros para la SL-EOS

| Compuestos | ϵ^* [bar·cm ³ ·mol ⁻¹] | V^* [cm ³ ·mol ⁻¹] | R |
|--|--|---|---------|
| Poliestireno | 60279,8 | 14,92 | 7848,27 |
| <i>t</i> -Decalina | 51630,6 | 16,37 | 9,03 |
| <i>c</i> -Decalina | 52509,2 | 15,74 | 9,15 |
| 66/34 % en masa de <i>t/c</i> -Decalina ¹ | 51927,2 | 16,15 | 9,07 |

¹Calculados de los parámetros de los compuestos puros mediante reglas de mezcla

$$\frac{1}{v^*} = \frac{\phi_1}{v_1^*} + \frac{\phi_2}{v_2^*} \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \quad (3.9)$$

$$\epsilon^* = \phi_1^2 \epsilon_1^* + 2\phi_1 \phi_2 g_{12}^* + \phi_2^2 \epsilon_2^* \quad (3.10)$$

donde g_{12}^* describe la energía libre de Gibbs molar de mezcla entre los dos componentes, y ϕ_1 y ϕ_2 representan la fracción de volumen de cada componente. El parámetro de mezcla, g_{12}^* , para el sistema decalina–poliestireno, se ha calculado en función de la presión [205].

En la Figura 3.23 se presentan las estimaciones de la densidad de los componentes puros y de disoluciones de poliestireno en decalina a diferentes concentraciones en función de la presión y la temperatura.

3.6.2 Viscosidad

Los datos de viscosidad de disoluciones de polímeros, μ , se presentan comúnmente como datos adimensionales, mediante la definición de la viscosidad específica, μ_r , que relaciona las viscosidades de la disolución y del disolvente, μ_d .

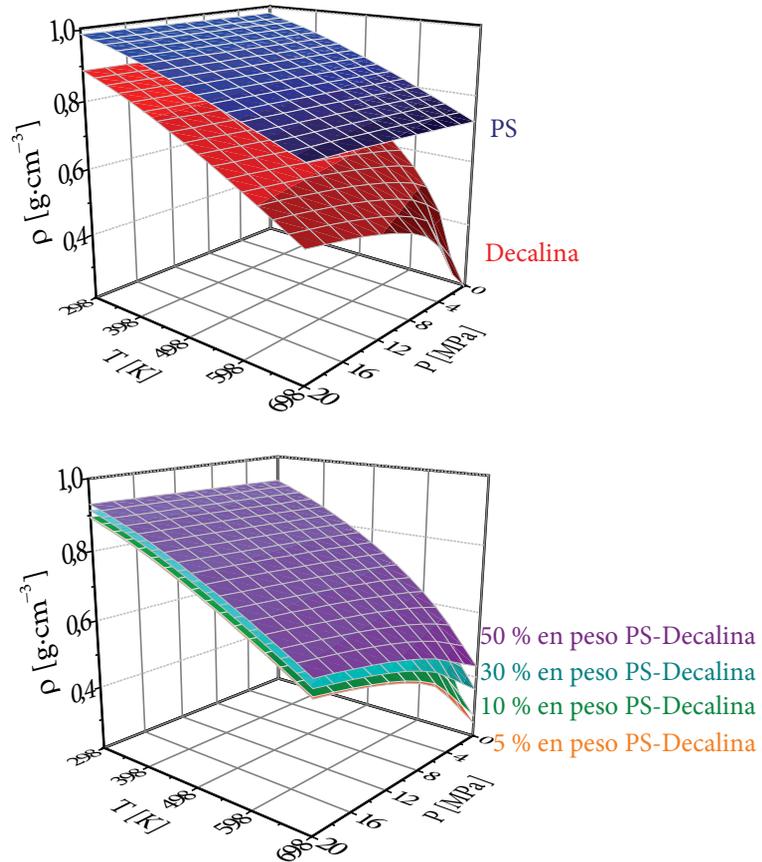


Figura 3.23. Estimaciones de las densidades de los componentes puros y de mezclas PS-decalina a diferentes presiones y temperaturas usando SL-EOS

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_d} \quad (3.11)$$

Gandhi y cols. [207] encontraron que la viscosidad de polímeros en disolución a concentración moderada podría describirse bastante bien mediante la Ecuación 3.12.

$$\mu_r = f(cM_n^a) \quad (3.12)$$

En esta ecuación, c es la concentración de polímero y M_n es el peso molecular promedio en número. Escogiendo un valor apropiado del parámetro a , las curvas de μ_r frente a cM_n^a correspondientes a diferentes pesos moleculares, convergen en una sola curva. Para el sistema poliestireno–decalina se encontró que $a=0,5$, con datos experimentales tomados a 298 K. Whittier y cols. [208] realizaron un estudio de la viscosidad del mismo sistema a temperaturas superiores, hasta 393 K, y comprobaron la Ecuación 3.18. Encontraron que los datos de viscosidad del sistema poliestireno–decalina satisfacen la relación de Gandhi y cols. [207], con el mismo valor de a , para datos tomados a diferentes temperaturas.

En la Figura 3.24 se presentan datos de viscosidades de disoluciones de poliestireno en decalina encontrados en la bibliografía [208,209], graficados según la correlación de Gandhi–Williams, a diferentes concentraciones, pesos moleculares y temperaturas.

Una vez estimada la viscosidad relativa, se requiere del valor de la viscosidad del disolvente para calcular la viscosidad de la disolución. Allal y cols. [210] desarrollaron el denominado modelo de viscosidad de volumen libre (*free-volume viscosity model*, FVM), que se usa ampliamente para describir el comportamiento de fluidos viscosos, ya sean puros o mezclas. El modelo requiere de tres parámetros por cada componente: α , que es característico de la barrera energética que una molécula debe exceder para que su auto–difusión ocurra; τ se refiere a la longitud característica del tamaño de la molécula; y B es una característica del volumen libre. La expresión para la estimación de la viscosidad está dada por la Ecuación 3.13.

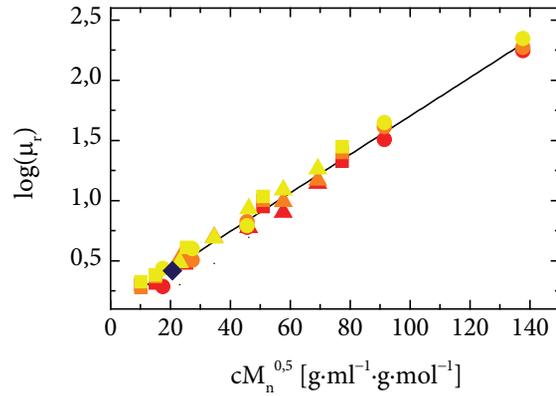


Figura 3.24. Viscosidad relativa de PS en decalina según correlación de Gandhi-Williams. M_n 412 Kg·mol⁻¹ (■ 363 K; □ 393 K; ■ 423 K), M_n 290000 g·mol⁻¹ (▲ 363 K; ▲ 393 K; ▲ 423 K), M_n 1260000 g·mol⁻¹ (● 363 K; ● 393 K; ● 423 K), estimación μ_r para M_n 120000 g·mol⁻¹ (◆ 623 K)

$$\mu_d = \rho l \left[\frac{\alpha \rho + \frac{PM_w}{\rho}}{\sqrt{3RTM_w}} \right] \exp \left[B \left[\frac{\alpha \rho + \frac{PM_w}{\rho}}{RT} \right]^{\frac{3}{2}} \right] \quad (3.13)$$

En la Ecuación 3.13 P es la presión, ρ es la densidad, M_w es el peso molecular, T es la temperatura absoluta y R la constante de los gases. En caso de mezcla, los parámetros se calculan mediante las siguientes reglas de mezcla, con base en los parámetros individuales.

$$\alpha = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \alpha_{ij} \quad \alpha_{ij} = (\alpha_i \alpha_j)^{1/2} (1 - k_{aij}) \quad (3.14)$$

$$l = \sum_{i=1}^n x_i l_i \quad (3.15)$$

$$\frac{1}{B} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{B_i} \quad (3.16)$$

En la Figura 3.25 se presenta la estimación de la viscosidad de la decalina y de mezclas PS–decalina en diferentes concentraciones en masa, en función de la temperatura y la presión, usando los parámetros obtenidos de la bibliografía que se muestran en la Tabla 3.5 [211]. La densidad es la estimada en la Sección 3.6.1.

Tabla 3.5. Parámetros del modelo de viscosidad de volumen libre

| Compuestos | α [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$] | τ [nm] | B |
|--------------------|---|---------------------|----------------------|
| <i>t</i> -Decalina | 100,7 | $9,09\cdot 10^{-2}$ | $10,51\cdot 10^{-3}$ |
| <i>c</i> -Decalina | 103,8 | $7,49\cdot 10^{-2}$ | $12,03\cdot 10^{-3}$ |

3.6.3 Difusividad del Poliestireno en Decalina

La difusividad de un polímero en disolución, D , puede ser expresada en función de la concentración, c , como

$$D = D_0(1 + k_D c) \quad (3.17)$$

donde D_0 es el valor de la difusión a dilución infinita y k_D representa el segundo coeficiente virial dinámico.

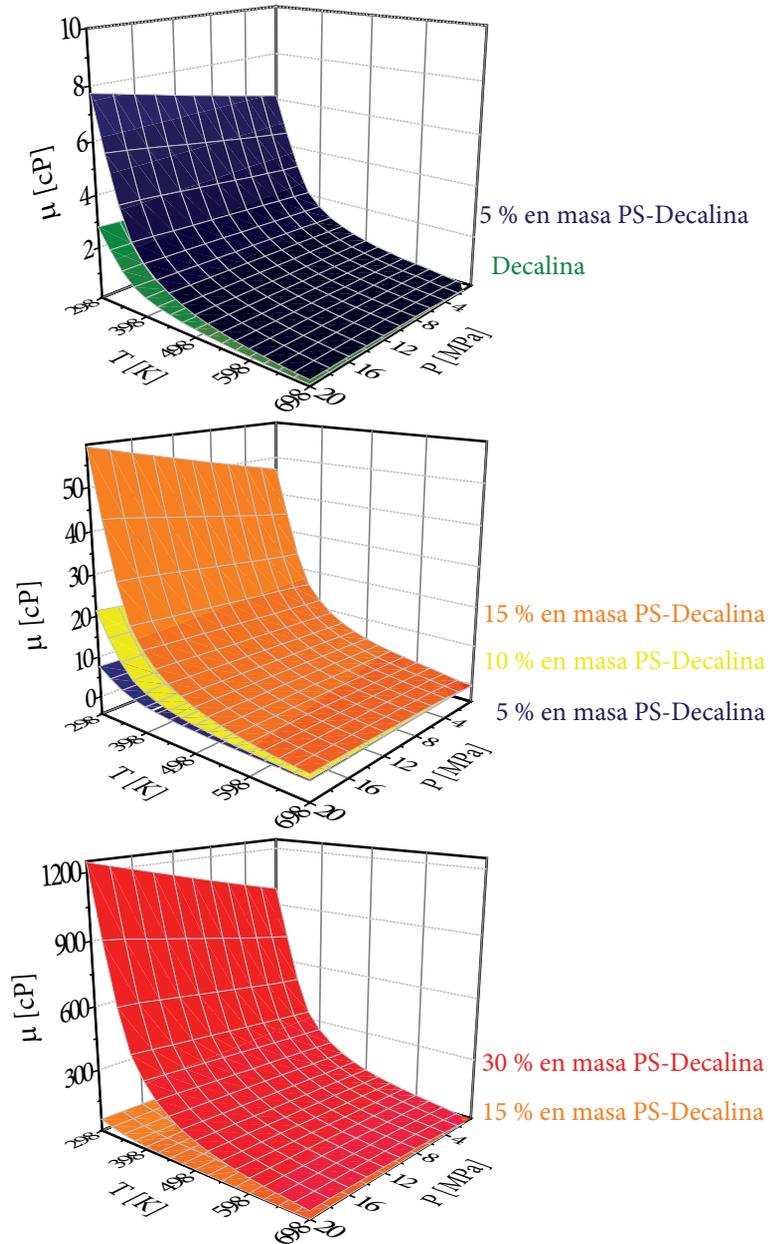


Figura 3.25. Viscosidad de la mezcla PS-decalina estimadas mediante FVM

3.6.3.1 Coeficiente virial dinámico

Akcasu y cols. [212] estudiaron la dependencia de los coeficientes de difusión en disoluciones diluidas con la temperatura y la concentración, y propusieron un modelo que describe la transición de k_D desde valores negativos bajo condiciones de un disolvente θ a positivos en buenos disolventes, en función de la variable reducida \tilde{S}/R_H , que combina tanto el efecto del peso molecular como de la temperatura,

$$k_D = 3,2 \left(\frac{\tilde{S}}{R_H} \right)^3 - 1 \quad (3.18)$$

donde \tilde{S} representa el radio efectivo de interacción y R_H es el radio hidrodinámico del soluto, definido por la relación de Stokes–Einstein. \tilde{S}/R_H se puede poner en función de R_G/R_H , siendo R_G el radio de giro, el cual es un promedio estadístico de las diferentes configuraciones de ovillos que adoptan las cadenas de polímero en disolución.

Tanto R_G como R_H son propiedades de los polímeros en disolución que se pueden expresar en función del peso molecular y la temperatura, de acuerdo con estudios de Akcasu y cols. [213]. En primer lugar, se definen los coeficientes de expansión α_S y α_H . α_S es el cociente entre el radio R_G y su radio a la temperatura θ , $R_G(\theta)$. Por su parte, α_H es el cociente entre R_H y su radio a la temperatura θ , $R_H(\theta)$. Del ajuste de los datos experimentales, dedujeron una sencilla relación para los coeficientes de expansión en función de N/N_v ,

$$\alpha_s = R_G/R_G(\theta) = 0,923(N/N_\tau)^{0,1} \quad (3.19)$$

$$\alpha_H = R_H/R_H(\theta) = 0,747(N/N_\tau)^{0,1} \quad (3.20)$$

$$\frac{N}{N_\tau} = \frac{\tau^2 M_w}{n\alpha A} \quad (3.21)$$

$$\tau = (T - \theta)/T \quad (3.22)$$

donde N es el número equivalente de enlaces en la cadena estática, N_τ es un valor dependiente de la temperatura en el punto de corte que separa el régimen Gaussiano del de volumen excluido, n es el número de unidades de monómero en longitud estática, A es el peso molecular del monómero y α es un parámetro ajustable. De acuerdo con el estudio $n\alpha \approx 4$ [213].

En el caso del poliestireno, la temperatura θ es de 293,5 K y los $R_G(\theta)$ y $R_H(\theta)$, en nm, se expresan en función de su peso molecular como [214],

$$R_G(\theta) = 2,79 \times 10^{-2} M_w^{0,5} \quad (3.23)$$

$$R_H(\theta) = 2,18 \times 10^{-2} M_w^{0,5} \quad (3.24)$$

Finalmente, una vez que se conocen los radios de giro e hidrodinámico en función de la temperatura y peso molecular, se puede determinar \tilde{S}/R_H de acuerdo con la teorías de Kurata–Yamakawa para el cálculo de ψ y la de Yamakawa–Tanaka para el cálculo de α_s [215],

$$\frac{\tilde{S}}{R_H} = \frac{R_G}{R_H} \left(\frac{3}{4} \sqrt{\Pi} \psi(\bar{z}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.25)$$

$$\psi(\bar{z}) = 0,547 \left[1 - (1 + 3,903\bar{z})^{-0,4683} \right] \quad (3.26)$$

$$\alpha_s^2 = 0,541 + 0,459(1 + 6,04z)^{0,46} \quad (3.27)$$

$$\bar{z} = z/\alpha_s^3 \quad (3.28)$$

3.6.3.2 Difusión a dilución infinita

En lo referente a la difusión a dilución infinita, D_0 , según la ecuación de Stokes–Einstein, ésta se puede definir en términos del radio hidrodinámico,

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\Pi\mu_d R_h} \quad (3.29)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

En la Figura 3.26 se muestra la estimación del efecto del peso molecular y la concentración de PS en la difusividad, en función de la temperatura y la presión, estimadas de acuerdo al procedimiento descrito.

3.6.4 Difusividad Efectiva

Como se ha mencionado previamente, los polímeros flexibles en disolución se configuran aleatoriamente en forma de ovillos y el tamaño de esos ovillos está determinado por el radio de giro, R_G . Los polímeros flexibles son capaces de difundirse a través de medios porosos que tienen tamaño inferior a su radio de giro. Los estudios de difusión de especies poliméricas dentro de sistemas porosos sugieren que la difusividad efectiva puede expresarse por [216-218],

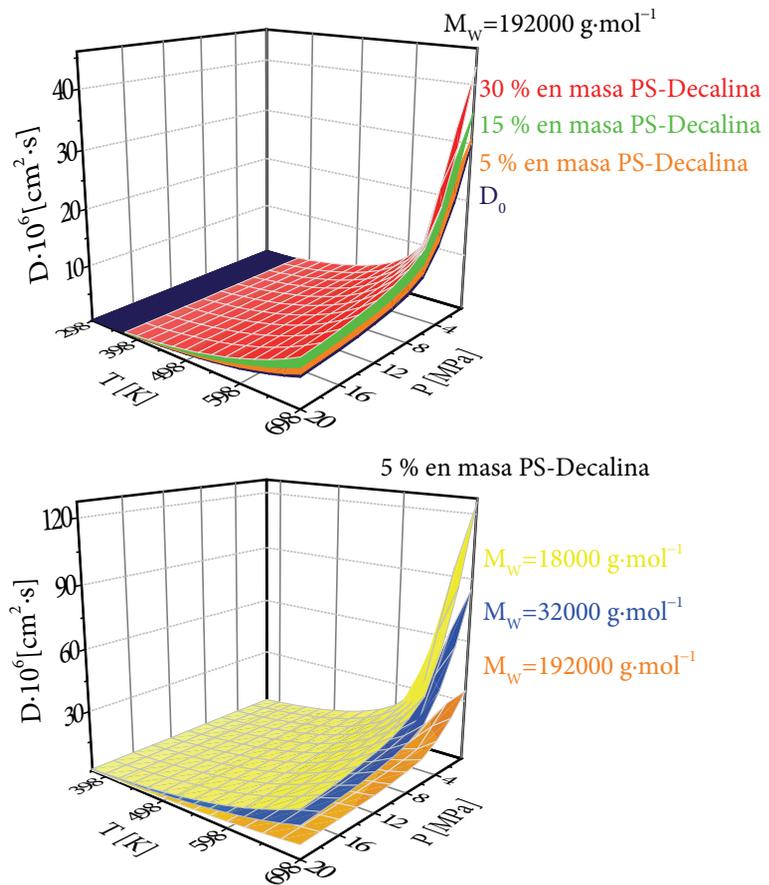


Figura 3.26. Estimación de la difusividad de PS en decalina. 5 % en masa de PS ($M_w = 192000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_0} = H = \Phi K^{-1} \quad (3.30)$$

donde Φ es el coeficiente de partición y K el factor hidrodinámico.

En cuanto al coeficiente de partición, Φ , se puede decir que es una relación de equilibrio entre la concentración del soluto en el interior del poro y la concentración promedio de la disolución. Φ puede calcularse, aproximadamente, mediante la siguiente expresión [219],

$$\Phi = 4 \sum_{j=1}^{\alpha} \frac{1}{d_j^2} \exp(-d_j^2 \lambda_G^2) \quad (3.31)$$

donde $\lambda_G = R_G / r_p$, es la relación de tamaños entre la molécula y el poro, determinada por el radio de giro, R_G , y el radio de poro, r_p . Adicionalmente, Φ depende de d_j , que son las raíces de $J_0(d) = 0$, donde J_0 representa la función de Bessel de primera clase y de orden cero.

Por otro lado, el factor hidrodinámico, K , tiene que ver con el incremento de la resistencia hidrodinámica del soluto a moverse, y el sentido físico es una relación entre el coeficiente de fricción del soluto en la disolución con respecto al que experimenta en el interior del poro. Se puede expresar en función del radio hidrodinámico, previa definición de λ_H como una relación entre el radio hidrodinámico de la molécula frente al radio de poro: $\lambda_H = R_H / r_p$ [216].

$$K^{-1} = 1 - 2,848\lambda_H + 3,269\lambda_H^2 - 1,361\lambda_H^3 \quad (3.32)$$

Para la aplicación del modelo, las estimaciones del radio de giro y el radio hidráulico se realizan como se muestra en la Sección 3.6.3. Cuanto más cercano sea el tamaño de la molécula al tamaño de poro, la difusividad efectiva será menor, dada la dificultad de penetración. De manera general, el modelo predice que para

relaciones $\lambda_H > 1$ no hay transporte de masa hacia el interior de los poros, lo que lleva en primera instancia a comparar los tamaños de molécula y poros.

Para el cálculo de la difusividad efectiva se ha tenido en cuenta que el soporte HBeta es una zeolita con micro- y mesoporosidad, tal como se determinó mediante adsorción de N_2 y está reflejado en la Tabla 3.1. Adicionalmente, la misma técnica ha permitido establecer la superficie específica acumulada, en el intervalo de los mesoporos, en función del tamaño de poro que se muestra en la Figura 3.27. Con el fin de comparar, en la misma figura se muestran los diámetros hidráulicos de la molécula de poliestireno con diferentes M_w , estimados para una temperatura de 698 K. Se observa que, salvo para el poliestireno con un peso molecular más bajo ($891 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), el acceso de las moléculas de poliestireno está limitado a una fracción de la superficie específica del catalizador, correspondiente a los poros mayores que su diámetro hidráulico.

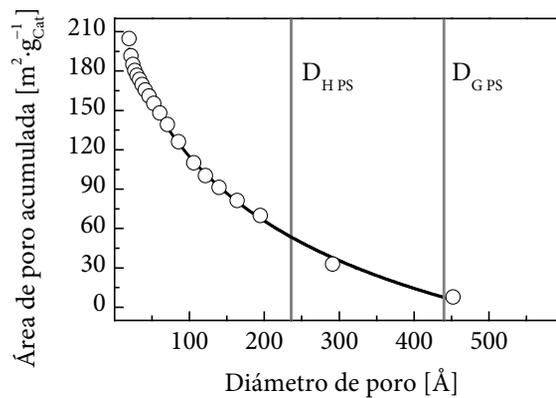


Figura 3.27. Superficie de poro acumulada en función del tamaño de poro para el catalizador Pt/HBeta. D_H , diámetro hidráulico y D_G , diámetro de giro del PS a 698 K

3.7 ESTUDIO DE TRANSPORTE DE MATERIA

3.7.1 Difusión Externa Gas-Líquido

La etapa de difusión externa gas-líquido está asociada al reactivo gaseoso. La velocidad de agitación tiene influencia en la velocidad de transporte de materia externa, más específicamente en el transporte gas-líquido. El efecto de la velocidad de agitación fue estudiado con un 5 % en masa de poliestireno en decalina, a 623 K, 18 MPa de H₂ iniciales, 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm) y variando la agitación en un rango entre 600 y 1800 rpm.

Los datos obtenidos fueron procesados calculando en cada serie la velocidad inicial de reacción. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.28, donde se observa que la velocidad inicial de degradación de poliestireno bajo las condiciones dadas se incrementa con el aumento en la velocidad de agitación hasta un valor alrededor de 1600 rpm.

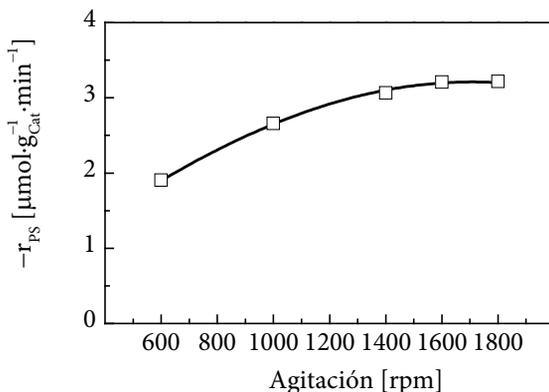


Figura 3.28. Efecto de la agitación en la velocidad de reacción inicial de hidrocrackeo de PS. 5 % de PS, 623 K, 18 MPa de H₂ y 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm)

Por encima de 1600 rpm, se observa una tendencia de la velocidad del proceso hacia la estabilización. Esto significa que, por debajo de este valor, la velocidad del proceso estaría limitada por el transporte de masa gas-líquido y, por lo tanto, el resto de los experimentos se llevó a cabo a 1800 rpm.

Para cuantificar la contribución de la difusión externa gas-líquido, se llevó a cabo un estudio del efecto de la concentración de catalizador en la velocidad de reacción de hidrocrqueo de poliestireno, con un 5 % en masa de poliestireno en decalina, a 623 K, 18 MPa de H_2 iniciales, a 1800 rpm, y variando la concentración de catalizador en el medio de reacción entre 1,18 y $4,72 \text{ g}_{\text{Cat}} \cdot \text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta (230 μm). La Figura 3.29 muestra la evolución de la velocidad inicial de hidrocrqueo en función de la concentración de catalizador empleada.

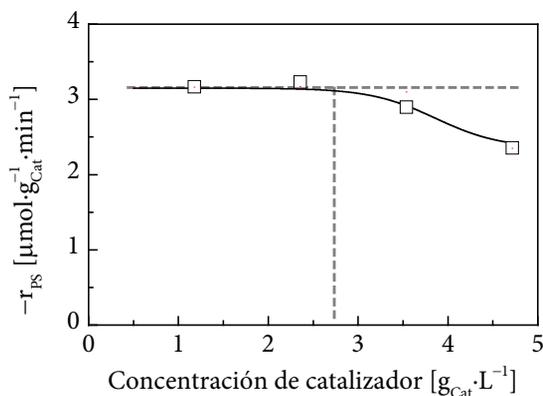


Figura 3.29. Análisis de transporte de masa gas-líquido durante el hidrocrqueo de PS. Condiciones de operación: 5 % de PS, 623 K, 18 MPa de H_2 , 1800 rpm y Pt/HBeta (230 μm)

Como se puede observar, la velocidad de hidrocrqueo se mantiene constante para bajos valores de concentración, lo que implica ausencia de control

por parte de la difusión externa gas-líquido. Para concentraciones por encima de $2,78 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$, la velocidad de hidrocraqueo disminuye, lo que es un claro indicativo de la presencia de control difusional.

Las etapas de difusión se producen en serie con la reacción. Considerando una ecuación cinética de primer orden con respecto al hidrógeno, y teniendo en cuenta que el factor de eficacia se considera prácticamente independiente del orden de reacción [192], se suele cuantificar, de forma aproximada, la contribución de la difusión externa gas-líquido mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{-r_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cat}}} = \left[\frac{1}{k_c a_m C_{\text{H}_2}^*} + \frac{1}{\eta k C_{\text{H}_2}^*} \right] \frac{1}{C_{\text{Cat}}} + \frac{1}{K_L A_{\text{GL}} C_{\text{H}_2}^*} \quad (3.33)$$

donde $-r_{\text{H}_2}$ es la velocidad de consumo de hidrógeno, k_c el coeficiente de convección en el líquido, a_m la interfase líquido-sólido por unidad de masa de catalizador, $C_{\text{H}_2}^*$ la concentración de hidrógeno disuelta en el líquido en equilibrio con su presión parcial en el gas, η el factor de eficacia, k la constante cinética de primer orden, K_L el coeficiente global de transferencia de materia gas-líquido, y A_{GL} la interfase gas-líquido por unidad de volumen de reacción.

En el sistema experimental no se determina la velocidad de consumo de hidrógeno, sino la velocidad de hidrocraqueo de poliestireno. Asumiendo que ambas son proporcionales, la representación de $1/(-r_{\text{ps}} \cdot C_{\text{Cat}})$ frente a $1/C_{\text{Cat}}$ debería dar una línea recta, de acuerdo con la Ecuación 3.35, donde la ordenada en el origen representa el inverso de la velocidad de reacción máxima cuando la etapa

controlante es el transporte gas-líquido. Esta representación se muestra en la Figura 3.30.

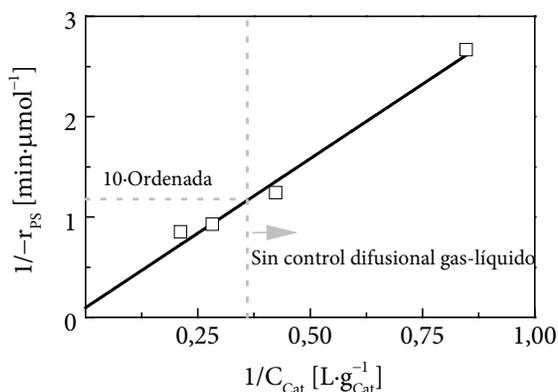


Figura 3.30. Efecto de la concentración de catalizador en la velocidad de hidrocrqueo. 5 % de PS, 623 K, 18 MPa de H₂, 1800 rpm y Pt/HBeta (230 μm)

Tomando como criterio que el límite para asegurar ausencia de control difusional en la etapa de transporte gas-líquido está en torno a un 10 % de la velocidad máxima de difusión, que es lo mismo que multiplicar la ordenada obtenida por 10, se puede estimar el valor de concentración de catalizador límite, por debajo del cual se garantiza un sistema sin control difusional de la etapa de transporte gas-líquido [192]. De los datos experimentales, se infiere que la concentración límite está en torno a 2,78 g_{Cat}·L⁻¹ en estas condiciones. Tomando como base el análisis anterior, se ha establecido para el resto de experimentos una concentración de catalizador de 2,36 g_{Cat}·L⁻¹.

3.7.2 Difusión Externa Líquido–Sólido

La teoría relacionada con el transporte de masa líquido–sólido considera que el gradiente de concentración en la fase líquida es despreciable debido a la acción de la agitación. Sin embargo, existe una capa estancada de líquido rodeando la superficie de la partícula de catalizador que sí ejerce resistencia al transporte de masa entre estas fases, lo que significa que hay un gradiente de concentración en la capa de líquido estancada.

Los estudios de transporte de materia de la etapa líquido–sólido se basan en consideraciones teóricas, por lo que en esta sección se muestra el procedimiento de estimación de los coeficientes de transporte de masa. Tomando en consideración que el poliestireno es la sustancia de la cual se esperan mayores dificultades de transporte, se han realizado los cálculos de k_c para este componente.

3.7.2.1 Estimación del coeficiente de transporte de materia líquido–sólido

Aunque se han propuesto muchas correlaciones para la estimación del coeficiente de transporte de masa en esta etapa, la más utilizada para este tipo de sistemas, ya que proporciona buenos resultados, es la ecuación derivada del trabajo de Brian y Hales [220]:

$$\left(\frac{k_c d_p}{D}\right)^2 = 4 + 1,21(N_{pe})^{2/3} \quad (3.34)$$

$$N_{pe} = \frac{d_p V}{D} \quad (3.35)$$

donde D es la difusividad del reactivo en la fase líquida y V es la velocidad relativa de las partículas de catalizador en la fase líquida. Esa velocidad suele tomarse como la velocidad de caída libre de la partícula en el seno del fluido. Esta velocidad se puede expresar por la Ley de Stokes [221],

$$V = \frac{g d_p^2 (\rho_{al} - \rho)}{18\mu} \quad (3.36)$$

donde ρ es la densidad del líquido, ρ_{al} es la densidad aparente de la partícula de catalizador con los poros llenos de líquido, g es la gravedad y μ la viscosidad de la disolución. Reemplazando las Ecuaciones 3.36 y 3.35 en la Ecuación 3.34 se obtiene:

$$\left(\frac{k_c d_p}{D} \right)^2 = 4 + 1,21 \left(\frac{g d_p^3 (\rho_{al} - \rho)}{18\mu D} \right)^{2/3} \quad (3.37)$$

En el sistema de reacción, las partículas no caen a través del líquido sino que se mueven continuamente por acción de la agitación. Por ello, la velocidad relativa es más grande que la de caída libre y, por ende, los coeficientes de transporte de masa reales suelen ser hasta cuatro veces más grandes que los estimados mediante la Ecuación 3.37 basada en la Ley de Stokes. Por tal motivo, se asume que, para sistemas con agitación, el coeficiente de transporte de masa es dos veces el estimado por la Ecuación 3.37, con lo que la ecuación se transforma en [192,221]:

$$\left(\frac{k_c d_p}{D} \right)^2 = 16 + 4,84 \left(\frac{g d_p^3 (\rho_{al} - \rho)}{18\mu D} \right)^{2/3} \quad (3.38)$$

donde ρ_{al} puede estimarse a partir de características del catalizador y de la disolución, tal como la porosidad de la partícula de catalizador, ε , su densidad real ρ_p y la densidad del líquido ρ ,

$$\rho_{al} = \rho\varepsilon + \rho_p(1 - \varepsilon) \quad (3.39)$$

Para la estimación de los coeficientes de transporte de masa líquido-sólido con la Ecuación 3.38, se debe recurrir a una serie de métodos de cálculo para las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones de poliestireno en decalina a las condiciones de operación, como son: la densidad, que se describe en la Sección 3.6.1, la viscosidad de la Sección 3.6.2, y la difusividad de la Sección 3.6.3. Finalmente, la densidad aparente de la partícula de catalizador con los poros llenos de líquido de la Ecuación 3.39 se calcula en función de las propiedades del sólido mostradas en la Tabla 3.1. Los resultados de estas estimaciones de propiedades se presentan en la Tabla 3.6, mientras que los valores estimados de k_c para diferentes condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.7.

A partir de los valores de k_c se puede estimar la velocidad máxima de difusión líquido-sólido, $-r_{LS}$, a partir de la siguiente expresión:

$$-r_{LS} = \frac{k_c a_m}{C_{Cat}} C_{PS} \quad (3.40)$$

En la Tabla 3.8 se muestran las velocidades de reacción estimadas con la Ecuación 3.40 junto con las velocidades iniciales de hidrocrqueo determinadas a partir de los datos experimentales, para diferentes condiciones de reacción, tal como se ha indicado en la Sección 3.5.

Tabla 3.6. Estimación de las propiedades de transporte a diferentes condiciones de concentración, presión y temperatura para el sistema PS-Decalina

| PS/DHN [% masa] | PS M_w (M_n) [g·mol ⁻¹] | T [K] | P [MPa] | ρ [g·cm ⁻³] | ρ_{al} [g·cm ⁻³] | μ [cP] | $D \cdot 10^6$ [cm ² ·s ⁻¹] |
|--------------------|--|----------|------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------|---|
| 0 | | 298 | 1 | 0,876 | 1,40 | 2,23 | 0,172 |
| 0 | | 623 | 18 | 0,624 | 1,22 | 0,130 | 3,02 |
| 2,5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 0,627 | 1,22 | 0,162 | 3,18 |
| 5 | 891 (807) | 623 | 18 | 0,629 | 1,22 | 0,142 | 5,34 |
| 5 | 35000 (1830) | 623 | 18 | 0,629 | 1,22 | 0,148 | 9,00 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 4 | 0,549 | 1,17 | 0,231 | 5,18 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 0,629 | 1,22 | 0,202 | 3,35 |
| 5 | 192000 (120000) | 698 | 18 | 0,551 | 1,17 | 0,128 | 5,75 |
| 7,5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 0,632 | 1,23 | 0,252 | 3,51 |
| 10 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 0,634 | 1,23 | 0,300 | 3,68 |
| 15 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 0,639 | 1,23 | 0,488 | 4,02 |
| 30 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 0,656 | 1,24 | 59,7 | 5,08 |
| 50 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 0,680 | 1,26 | 3540 | 6,58 |

Tabla 3.7. Estimación del coeficiente de transporte de masa líquido-sólido

| PS/DHN [% masa] | PS M_w (M_n) [g·mol ⁻¹] | T [K] | P [MPa] | d_p [μ m] | k_c [cm·min ⁻¹] |
|--------------------|--|----------|------------|---------------------|----------------------------------|
| 2,5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 0,704 |
| 5 | 891 (807) | 623 | 18 | 230 | 5,34 |
| 5 | 35000 (1830) | 623 | 18 | 230 | 1,60 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 4 | 230 | 0,966 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 80 | 0,621 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 0,614 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 400 | 0,613 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 1350 | 0,613 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 1950 | 0,613 |
| 5 | 192000 (120000) | 698 | 18 | 230 | 1,04 |
| 7,5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 0,535 |
| 10 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 0,466 |
| 15 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 0,353 |
| 30 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 0,156 |
| 50 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 0,082 |

Tabla 3.8. Velocidades de transporte de masa líquido-sólido estimadas y experimentales

| PS/DHN [% masa] | PS M_w (M_n) [g·mol ⁻¹] | T [K] | P [MPa] | d_p [μm] | C_{Cat} [g _{Cat} ·L ⁻¹] | $-r_{LS}$ [μmol·g _{Cat} ⁻¹ ·min ⁻¹] | $-r_{PS}$ | $-r_{PS}/-r_{LS}$ [%] |
|--------------------|--|----------|------------|---------------|---|--|-----------|--------------------------|
| 2,5 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | 19,4 | 1,54 | 7,95 |
| 5 | 91 (807) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | 63700 | 1890 | 2,97 |
| 5 | 5000 (1830) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | 2,03 | 18,7 | 3,85 |
| 5 | 92000 (120000) | 623 | 4 | 230 | 2,36 | 46,7 | 0,490 | 1,05 |
| 5 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 80 | 2,36 | 98,9 | 2,93 | 2,96 |
| 5 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 1,18 | 34,0 | 3,17 | 9,31 |
| 5 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | 34,0 | 3,22 | 9,46 |
| 5 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 3,54 | 34,0 | 2,90 | 8,51 |
| 5 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 4,72 | 34,0 | 2,35 | 6,92 |
| 5 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 400 | 2,36 | 19,5 | 2,77 | 14,2 |
| 5 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 1350 | 2,36 | 5,79 | 1,15 | 19,8 |
| 5 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 1950 | 2,36 | 4,01 | 0,635 | 15,9 |
| 5 | 92000 (120000) | 698 | 18 | 230 | 2,36 | 50,4 | 13,4 | 26,6 |
| 7,5 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | 44,6 | 4,68 | 10,5 |
| 10 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | 52,0 | 5,88 | 11,3 |
| 15 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | 59,5 | 5,76 | 9,67 |
| 30 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | 54,1 | 1,69 | 3,12 |
| 50 | 92000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | 49,1 | 1,88 | 3,82 |

La última columna de la Tabla 3.8 corresponde a la relación porcentual entre la velocidad experimental y la estimada. De forma general, se suele considerar que no hay control por parte de la difusión líquido-sólido cuando la velocidad experimental es inferior al 10 % de la estimada. De este modo, se puede concluir que la mayor parte de los experimentos, en concreto los correspondientes a tamaños de partícula de catalizador inferiores a 400 μm, se han llevado a cabo en ausencia de control difusional líquido-sólido. Trabajar a temperatura elevada (ver el dato a 698 K en la Tabla 3.8) produce también un control significativo de la difusión líquido-sólido.

3.7.2.2 Efecto de la concentración de poliestireno

Es de esperar que la cinética de degradación se vea afectada por la concentración de polímero en disolución y su peso molecular, características que determinan la viscosidad del sistema. Con el fin de investigar el efecto de la concentración de plástico en la transferencia de masa, se seleccionó el poliestireno virgen (M_w 192000 g·mol⁻¹) como plástico modelo, y se varió su concentración en las reacciones de hidrocrqueo en disolución. Las condiciones de reacción fueron 623 K, concentraciones de catalizador de 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ de Pt/HBeta (230 μm), 18 MPa de H₂ y 1800 rpm.

En la Figura 3.31 se presentan las velocidades iniciales de hidrocrqueo obtenidas experimentalmente en función de la concentración de polímero. Se observa que, a bajas concentraciones, y hasta alcanzar un 10 % en masa de poliestireno en decalina, la velocidad se comporta de forma lineal, lo que corrobora que se trata de una cinética de primer orden. Sin embargo, a medida que se incrementa la concentración de poliestireno por encima del 10 % en masa, la velocidad decrece. Este comportamiento implica que en concentraciones de poliestireno en disolución superiores al 10 % en masa, la velocidad de degradación puede estar limitada por algún proceso de transporte de materia.

Analizando las velocidades máximas estimadas de difusión externa líquido-sólido de la Tabla 3.8, y comparadas con las experimentales, parecería que no se produce control por parte de esta etapa a concentraciones de polímero superiores al 10 %. Sin embargo, es necesario considerar que la difusividad estimada para el cálculo de $-r_{LS}$ para estas concentraciones está sobreestimada, ya que dejarían de cumplirse las aproximaciones relacionadas con un régimen diluido.

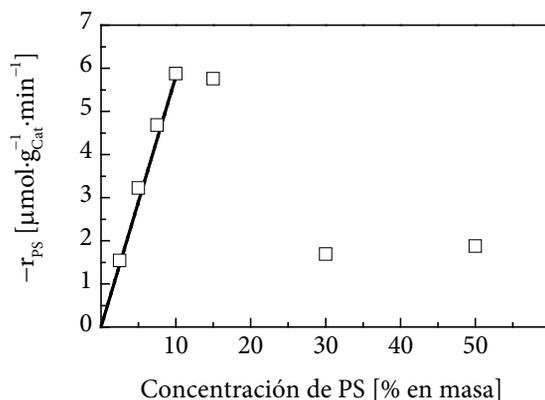


Figura 3.31. Efecto de la concentración de PS en la velocidad inicial de hidrocrqueo. M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 623 K, 18 MPa de H_2 , 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta (230 μm)

3.7.2.3 Efecto del peso molecular del poliestireno

El peso molecular de polímero también afecta, como se ha visto, a la difusividad. Para estudiar este efecto, se llevaron a cabo experimentos con polímeros de distinto M_w , entre 891 y 340000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, con 5 % en masa de poliestireno en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta (230 μm), 623 K, 18 MPa y 1800 rpm. La Figura 3.32 muestra los resultados de velocidad inicial de hidrocrqueo obtenidos.

Se observa que la velocidad de reacción decrece fuertemente con el aumento del peso molecular de polímero, particularmente a pesos moleculares bajos. Para hacer un análisis adecuado de los resultados, y separar efectos, se ha transformado la concentración de polímero a unidades molares, teniendo en cuenta que la misma concentración en masa equivale a concentraciones molares muy diferentes en este amplio intervalo de pesos moleculares.

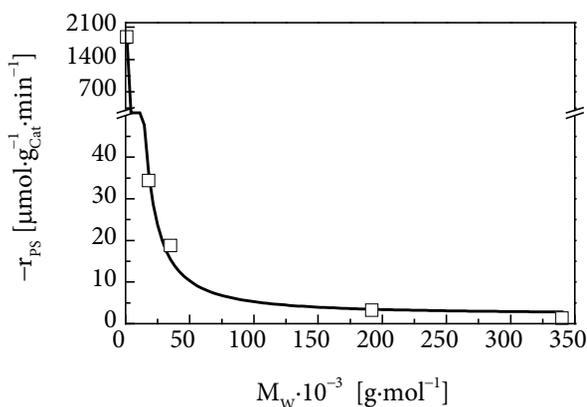


Figura 3.32. Efecto del peso molecular del PS en la velocidad inicial de hidrocrqueo. 5 % de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), 623 K, 18 MPa de H_2 , 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta (230 μm)

La Figura 3.33 muestra la velocidad inicial de hidrocrqueo frente a la concentración molar de poliestireno para estos experimentos. Como se puede observar, se obtiene una dependencia lineal de la velocidad de reacción frente a la concentración de polímero, corroborando que responde a una cinética de primer orden. Es más, se han colocado sobre la misma figura los experimentos correspondientes a distinta concentración en masa de polímero de la Figura 3.31 y, como se puede observar, responden al mismo comportamiento lineal por debajo del 15 % en masa de polímero.

Estos resultados permiten concluir que los experimentos llevados a cabo con diferentes pesos moleculares de polímero no presentan control por parte de la difusión externa líquido-sólido, tal como indicaban los resultados de la Tabla 3.8.

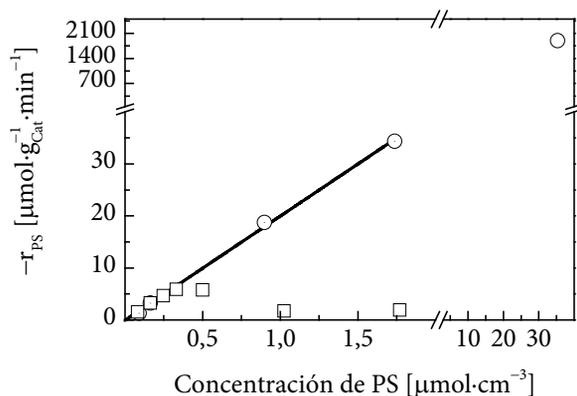


Figura 3.33. Efecto de la concentración molar de PS en la velocidad inicial de hidrocraqueo. 5 % de PS, 623 K, 18 MPa de H_2 , 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta (230 μm). □, Experimentos variando el M_w de PS; ○, Experimentos de la Figura 3.31

3.7.3 Difusión Interna

El estudio de la difusión interna se realiza mediante una combinación de experimentos y estimaciones. La variable que más afecta a la difusión interna es el tamaño de las partículas de catalizador. Por esta razón, se han llevado a cabo experimentos en los cuales se mantienen fijas las variables de operación: 5 % en masa de poliestireno en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pt/HBeta, 623 K, 18 MPa de H_2 , 1800 rpm; y se deja como única variable el tamaño de partícula de catalizador, entre 80 y 1950 μm . En la Figura 3.34 se presentan los resultados obtenidos de la velocidad inicial de reacción en función del tamaño de partícula de catalizador.

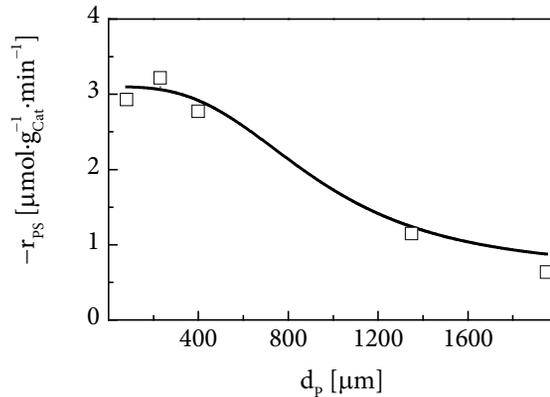


Figura 3.34. Efecto del tamaño de partícula de catalizador en la velocidad inicial de reacción. 5 % en masa de PS, 623 K, 18 MPa de H₂, 1800 rpm y 2,36 g·L⁻¹ de Pt/H-Beta

Se observa que la reducción en el tamaño de partícula del catalizador aumenta la velocidad inicial de hidrocrackeo, como era de esperar, al menos hasta 230 μm . Un tamaño inferior de partícula de catalizador, 80 μm , se observa que presenta menor la velocidad inicial. Este comportamiento se ha observado ya en otros estudios en sistemas gas-líquido-sólido, y se relaciona con la presencia de partículas muy pequeñas de catalizador que se comportan como el propio fluido, presentando velocidades relativas sólido-fluido muy bajas. Esto produce un importante descenso de k_c y, por lo tanto, control por parte de la difusión externa líquido-sólido.

Un análisis más completo de la difusión interna implica la estimación del módulo de Thiele, ϕ . El factor de eficacia, η , que permite cuantificar el control por parte de la difusión interna, se relaciona con el módulo de Thiele, para una cinética de primer orden y geometría esférica de las partículas de catalizador, de acuerdo con:

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (3.41)$$

A su vez, el módulo de Thiele se puede calcular a partir de parámetros conocidos, según:

$$\phi = \frac{d_p}{6\epsilon} \sqrt{\frac{-r_{PS} \rho_a}{D_{eff} C_{PS}}} \quad (3.42)$$

donde D_{eff} es la difusividad efectiva, que ya se ha indicado cómo estimar en la Sección 3.6.4, $-r_{PS}$ es la velocidad inicial de hidrocraqueo experimental, y ρ_a es la densidad aparente de la partícula de catalizador, que se recoge en la Tabla 3.1.

En la Tabla 3.9 se muestran las estimaciones de la difusividad efectiva, así como el resultado del cálculo del módulo de Thiele y el factor de eficacia para los datos experimentales de la Tabla 3.8, donde se han incluido los correspondientes a distintos tamaños de partícula de catalizador. Los resultados indican fuerte control por parte de la difusión interna, incluso para los correspondientes al poliestireno de más bajo peso molecular, independientemente de las condiciones experimentales.

En la práctica, este resultado implica que no se produce difusión del polímero en los poros del catalizador, o ésta es despreciable, de modo que la reacción tiene lugar exclusivamente en la superficie externa de las partículas de catalizador.

Tabla 3.9. Evaluación del control difusional interno

| PS/DHN [% masa] | PS M_w (M_n) [g·mol ⁻¹] | T [K] | P [MPa] | d_p [μm] | C_{Cat} [g _{Cat} ·L ⁻¹] | D_{eff} [cm ² s ⁻¹] | ϕ | H |
|--------------------|--|----------|------------|---------------|---|---|--------|-------|
| 2,5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 162 | 0,018 |
| 5 | 891 (807) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | $5,64 \cdot 10^{-6}$ | 2,35 | 0,757 |
| 5 | 35000 (1830) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | $2,20 \cdot 10^{-7}$ | 7,42 | 0,350 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 4 | 230 | 2,36 | $6,54 \cdot 10^{-10}$ | 53,9 | 0,055 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 80 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 54,9 | 0,054 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 1,18 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 164 | 0,018 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 165 | 0,018 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 3,54 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 157 | 0,019 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 4,72 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 142 | 0,021 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 400 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 267 | 0,011 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 1350 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 579 | 0,005 |
| 5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 1950 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 623 | 0,005 |
| 5 | 192000 (120000) | 698 | 18 | 230 | 2,36 | $5,52 \cdot 10^{-10}$ | 306 | 0,010 |
| 7,5 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 163 | 0,018 |
| 10 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 158 | 0,019 |
| 15 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 127 | 0,023 |
| 30 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 48,3 | 0,061 |
| 50 | 192000 (120000) | 623 | 18 | 230 | 2,36 | $4,17 \cdot 10^{-10}$ | 39,0 | 0,075 |

3.8 CONCLUSIONES

En este capítulo se han estudiado varios aspectos relacionados con las reacciones que tienen lugar durante el hidrocraqueo de poliestireno, como son: el mecanismo mediante el cual se degradan las macromoléculas de PS, la cinética de la reacción y las etapas más importantes en el transporte de masa.

3.8.1 Sobre el Mecanismo de Reacción

La combinación de los análisis de PS residual y la de los productos permite dilucidar un mecanismo de reacción en el cual toman parte diversas

reacciones, ya sea por acción de la temperatura o catalizadas por los centros activos ácidos y metálicos presentes en los catalizadores bifuncionales. En general, el mecanismo de degradación del PS mediante hidrocraqueo se asemeja al de polimerización, y consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

El rápido cambio en el peso molecular M_n del PS en reacción sugiere reacciones de ruptura aleatoria de las cadenas, que se enmarcan en la etapa de iniciación. Sin embargo, de los resultados no se pueden inferir claramente las reacciones involucradas en esta etapa. Es probable que las reacciones de iniciación se produzcan por medio de iones carbenio, formados por acción de los catalizadores bifuncionales a través de reacciones de deshidrogenación y protonación, y que sirven de intermedio para la ruptura de la cadena vía escisión β . También participa un mecanismo radicalario, propio del proceso de craqueo térmico, que consiste en reacciones de escisión de cadenas y de enlaces C-H con posterior ruptura de cadena vía escisión β .

La etapa de propagación, que se evidencia con el análisis de los productos de la fracción líquida, sugiere que las cadenas poliméricas con iones carbenio y radicales, formados en la etapa anterior, son un intermedio, ya que continúan reaccionando mediante transferencia de hidrógeno y ruptura vía escisión β . Los productos formados son dímeros, trímeros, principalmente estireno, tolueno y α -metilestireno.

Las reacciones de la etapa de terminación no quedan patentes en los resultados del proceso, y no son significativas comparadas con las dos etapas que la preceden. A pesar de lo anterior, se sugiere que se pueden producir reacciones de hidrogenación y desproporción.

El amplio rango de hidrocarburos que se obtiene durante el hidro craqueo de productos, parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos, evidencia que se producen una serie de reacciones subsecuentes a la degradación del PS, que transforman los aromáticos producidos en la etapa de propagación. Las reacciones implicadas en la transformación de aromáticos son: hidrogenación–deshidrogenación, isomerización, apertura de anillo y craqueo.

3.8.2 Sobre la Cinética

Se ha planteado un modelo cinético de distribución continua, que permite describir la evolución de la conversión y del peso molecular M_n durante el proceso de hidro craqueo de PS. El modelo cinético es consecuente con el mecanismo planteado, y asume que las reacciones de iniciación, donde se rompe la cadena en un punto aleatorio, son las responsables del cambio molar de las moléculas de polímero, mientras que las reacciones de propagación, rupturas de fin de cadena, determinan la conversión de la reacción y, por ende, el cambio másico.

El ajuste de los datos experimentales al modelo permite determinar las constantes y parámetros cinéticos para cada una de las etapas: iniciación y propagación y con ellos se pueden determinar las velocidades iniciales molares y másicas. Este comportamiento se modifica por acción del catalizador, por tanto su estudio permite discernir la actividad de diversos catalizadores en el proceso de hidro craqueo.

3.8.3 Sobre el Transporte de Materia

Se ha estudiado la influencia de la presión de H₂, la velocidad de agitación, la concentración de catalizador y su tamaño de partícula, el peso molecular del PS y su concentración en la disolución, y la temperatura, en el comportamiento cinético del proceso. Los estudios experimentales, combinados con estimaciones teóricas de las propiedades fisicoquímicas y las propiedades de transporte del sistema en cada caso, han permitido definir las condiciones óptimas que garantizan la ausencia de controles difusionales gas-líquido y líquido-sólido.

Las condiciones de operación óptimas para el estudio del hidrocraqueo de PS en nuestro sistema son: velocidad de agitación superior a 1600 rpm, concentración de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en disolución inferior al 10 % en masa, concentración de catalizador por debajo de 3,54 g_{cat}·L⁻¹, presión de H₂ por encima de 140 bar, un tamaño medio de partícula de catalizador de 230 μm, y temperatura no superior a 673 K.

Aunque los resultados parecerían apuntar a que existe un fuerte control de difusión interna en todos los experimentos, la interpretación global nos lleva a pensar que las macromoléculas de polímeros están impedidas estéricamente para acceder a los poros pequeños del catalizador. Por este motivo, una gran proporción de la superficie del catalizador no es accesible por parte del polímero.

CAPÍTULO 4

HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO

4 HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO

En el presente capítulo se plasman los resultados obtenidos de la preparación, caracterización y actividad de una serie de catalizadores bifuncionales. El objetivo del estudio es buscar las características de los catalizadores que más influyen en el proceso de hidro craqueo de plásticos. Para conseguir los objetivos en primera instancia, se explorará la actividad de catalizadores bifuncionales basados en soportes comerciales y con base en los resultados, posteriormente, se sintetizarán nuevos soportes que mejoren la actividad mediante cambios en alguna de sus propiedades.

Para la medida de la actividad catalítica se tendrán en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo anterior, que han permitido optimizar las condiciones de operación en la reacción de hidro craqueo. Reacciones bajo estas condiciones garantizan que las diferencias en actividad sólo se atribuyen a las características del catalizador, tales como: la naturaleza y concentración de centros activos, y la accesibilidad a los mismos por parte de las moléculas de polímero.

4.1 HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO SIN CATALIZADOR

Se han realizado estos experimentos como referencia de comparación de la actividad y selectividad de los catalizadores preparados durante el estudio. Las

reacciones de hidrocrqueo térmicas se realizaron bajo condiciones de operación optimizadas para los procesos catalíticos estudiados en el capítulo anterior: 5 % en masa de PS ($192000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) disuelto en decalina, 18 MPa de H_2 , 1800 rpm y variando la temperatura en el intervalo de 598 a 673 K.

4.1.1 Conversión, M_n y Velocidades Iniciales de Hidrocrqueo

Previamente, en la Sección 2.5, se describió la metodología para el cálculo de la conversión del polímero hacia hidrocarburos de bajo peso molecular, y la determinación del peso molecular de las cadenas poliméricas residuales. De esta forma, se obtuvieron los resultados de conversión que se presentan en la Figura 4.1, así como la evolución con el tiempo de reacción del M_n del poliestireno no convertido que se muestra en la Figura 4.2, a diferentes temperaturas de operación.

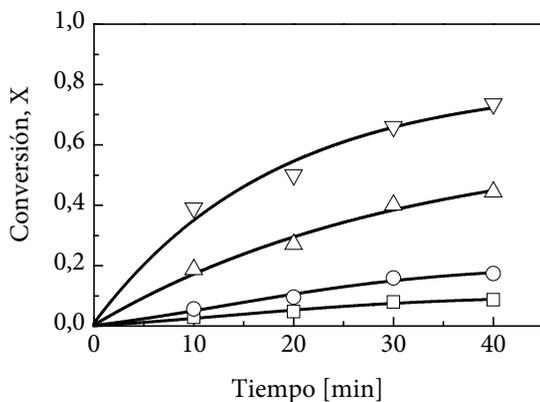


Figura 4.1. Evolución de la conversión frente al tiempo de hidrocrqueo. Sin catalizador, 5 % en masa de PS (M_w $192000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, 18 MPa, y 1800 rpm. Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

Se observa que para las condiciones de operación descritas y en el intervalo de temperatura estudiado el PS no se degrada completamente: la máxima

conversión que se alcanza es de 0,736, correspondiente a 673 K y 40 min de reacción. En este mismo punto, el M_n del residuo es el mínimo y es de $1643 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

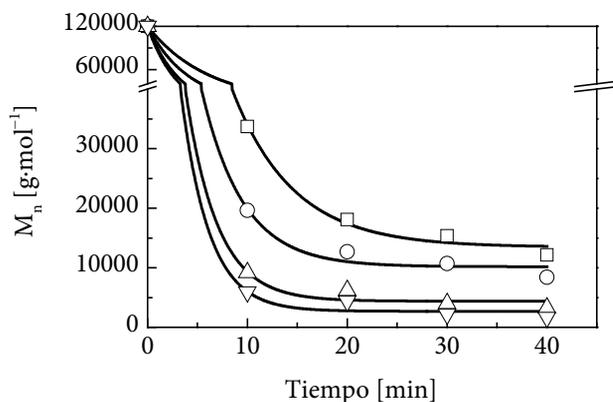


Figura 4.2. Evolución del M_n frente al tiempo de hidro craqueo. Sin catalizador, 5 % en masa de PS (M_w $192000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, 18 MPa, y 1800 rpm. Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

El mecanismo de degradación de polímeros, que involucra las reacciones de iniciación, propagación y terminación, se aplica también al proceso térmico, aunque las reacciones que abarcan cada uno de los grupos están relacionadas con mecanismos radicalarios con algunas reacciones como las mostradas en la Sección 3.2 [194,200]. Dicho esto, de forma general el modelo cinético descrito en la Sección 2.6 también es aplicable al proceso térmico y los resultados de conversión y M_n se usan para obtener las constantes cinéticas del proceso de hidro craqueo [182,186,222].

En la Figura 4.3 se presenta la linealización de los datos de conversión de la Figura 4.1, de acuerdo con la Ecuación 2.37, mientras que la Figura 4.4 corresponde a los datos de M_n de la Figura 4.2, ajustados a la Ecuación 2.33. Se puede observar que, en ambos casos, los datos experimentales se ajustan al modelo

de distribución continua. Las pendientes de las líneas de la Figura 4.3 corresponden a las constantes cinéticas, k_s , de las reacciones de fin de cadena, mientras que las de la Figura 4.4 se asocian a las k_r de las reacciones de ruptura aleatoria. Las constantes obtenidas se presentan en la Tabla 4.1.

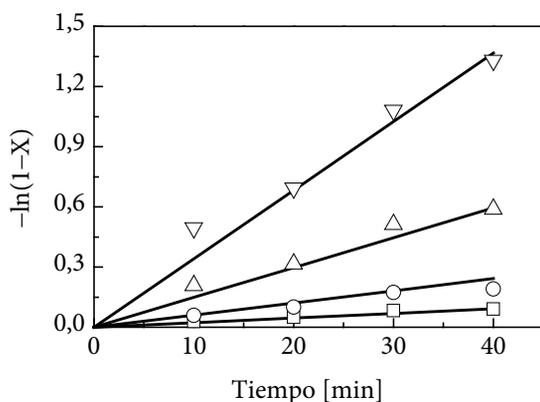


Figura 4.3. Ajuste de datos experimentales de conversión al modelo cinético de distribución continua. Sin catalizador, 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹), 18 MPa, y 1800 rpm. Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

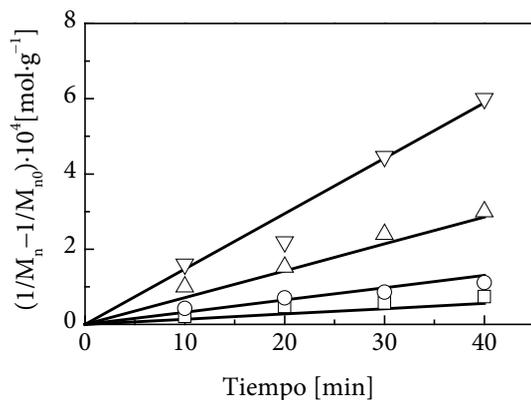


Figura 4.4. Ajuste de datos experimentales de M_n al modelo cinético de distribución continua. Sin catalizador, 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹), 18 MPa de H₂, y 1800 rpm. Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

Tabla 4.1. Constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria, k_r , y de ruptura de fin de cadena, k_s , para el hidrocraqueo térmico de PS

| Catalizador | | 598 K | 623 K | 648 K | 673 K |
|-------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Térmico | k_s, min^{-1} | $2,50 \cdot 10^{-3}$ | $5,10 \cdot 10^{-3}$ | $1,58 \cdot 10^{-2}$ | $3,48 \cdot 10^{-2}$ |
| | $k_r, \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $1,45 \cdot 10^{-6}$ | $2,94 \cdot 10^{-6}$ | $7,74 \cdot 10^{-6}$ | $1,45 \cdot 10^{-5}$ |

Las constantes cinéticas k_s y k_r obtenidas para diferentes temperaturas se pueden ajustar a la ecuación de Arrhenius. La Figura 4.5 muestra las constantes cinéticas linealizadas para las reacciones de ruptura de fin de cadena, mientras la Figura 4.6 lo hace para las de ruptura aleatoria. Los parámetros cinéticos obtenidos de los dos tipos de reacciones se muestran en la Tabla 4.2.

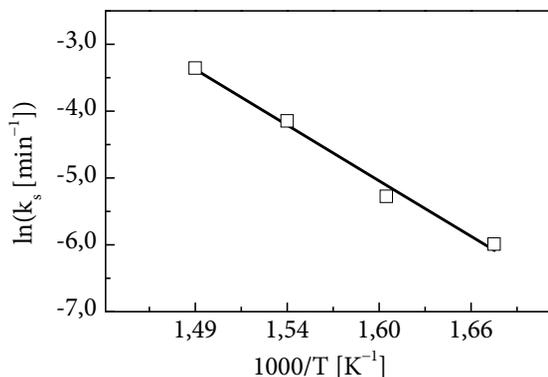


Figura 4.5. Ajuste de las constantes de velocidad de reacción de ruptura de fin de cadena a la ecuación de Arrhenius. Sin catalizador, 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 18 MPa, y 1800 rpm

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos de las reacciones de hidrocraqueo de poliestireno

| | Ruptura aleatoria de cadena | | Ruptura de fin de cadena | |
|---------|---|---|--------------------------------|---|
| | A_r [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] | E_{ar} [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] | A_s [min^{-1}] | E_{as} [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] |
| Térmico | $2,2 \cdot 10^4$ | 105,3 | $7,9 \cdot 10^7$ | 120,6 |

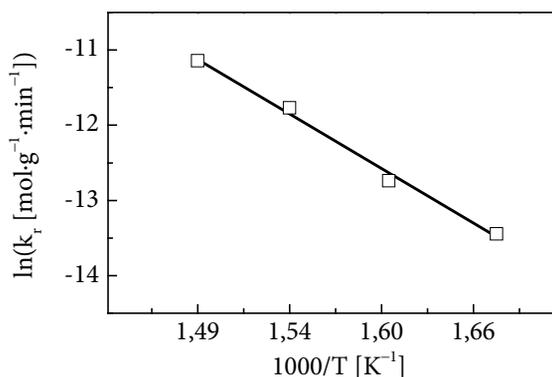


Figura 4.6. Ajuste de las constantes de velocidad de reacción de ruptura aleatoria a la ecuación de Arrhenius. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹), 18 MPa, y 1800 rpm

4.1.2 Selectividad

Los productos se han agrupado en las siguientes fracciones teniendo en cuenta el número de carbonos de las moléculas formadas: Gas (C_1 – C_4), Gasolina (C_5 – C_{11}) y Gasóleo (C_{12} – C_{20}). En la Figura 4.7 se presenta la evolución de cada una de las fracciones en función de la conversión, expresadas como porcentaje en masa del total de poliestireno inicial. En ella se observa que la principal fracción de los productos de mayor valor corresponde a las gasolinas, que representan valores superiores al 90 %, seguida por la fracción de gasóleo, que alcanza un 9 % y, finalmente, se observa una producción de gases muy baja, inferior al 1 %.

Adicionalmente, cabe resaltar que con el incremento de conversión, que coincide, en el caso de la Figura 4.7, con un incremento de temperatura, las fracciones sólo cambian ligeramente. En primer lugar, se observa que la fracción de gasolina decrece desde un 96 % hasta un 91 %, aproximadamente, mientras que la fracción de gasóleo se va incrementando desde un 4 % hasta alcanzar un 9%.

Aunque los productos de las fracciones de gasolina y gasóleo están involucrados dentro del grupo de reacciones de fin de cadena, cuya cinética se ha presentado previamente, vale la pena distinguir que la fracción de gasolina se produce por ruptura directa de fin de cadena, mientras que en el gasóleo se presenta una transferencia intermolecular de hidrógeno antes de la ruptura de cadena, que conlleva la obtención de dímeros y trímeros del PS y que, por número de carbonos, entraría dentro del rango de esta fracción.

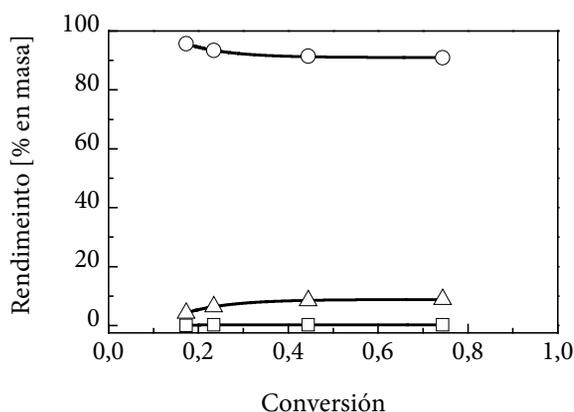


Figura 4.7. Rendimiento de las fracciones de producto: □, Gas; ○, Gasolina; △, Gasóleo; en función de la conversión durante el hidro craqueo de PS sin catalizador. 5 % PS en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 40 min

♻️ Fracción Gas (C_1-C_4)

Aunque la fracción de gas obtenida en el proceso térmico es muy baja, inferior al 1 %, se realizó el análisis detallado de los hidrocarburos. En la Figura 4.8 se muestran los rendimientos individuales de la fracción de gas de acuerdo al número de carbonos. Se observa que el gas está mayoritariamente compuesto por hidrocarburos con cuatro átomos de carbono, que incrementan su rendimiento con

el aumento de temperatura; los compuestos restantes corresponden a hidrocarburos de tres carbonos.

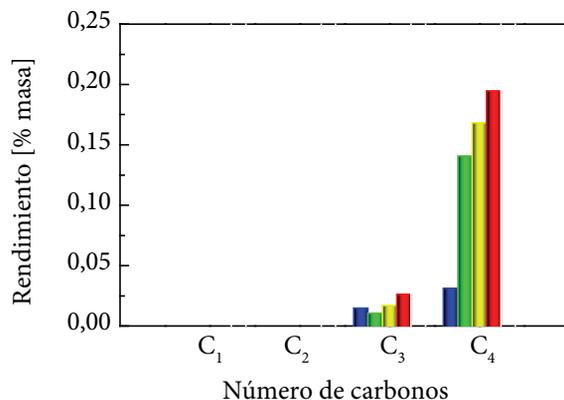


Figura 4.8. Rendimiento de los productos de la fracción gas según el número de carbonos durante el proceso térmico. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

Con respecto al tipo de hidrocarburos de la fracción gas, en la Figura 4.9 se muestra el rendimiento de los productos teniendo en cuenta la naturaleza de los enlaces químicos. Se observa que todos los carbonos están saturados y, por tanto, sólo se puede diferenciar entre parafinas e isoparafinas.

El *lump* de isoparafinas es el más representativo y básicamente se debe a la formación de isobutano, mientras que en las parafinas se pueden encontrar el propano y el *n*-butano. Finalmente, cabe mencionar que con el incremento de temperatura ambos tipos de hidrocarburos aumentan su rendimiento.

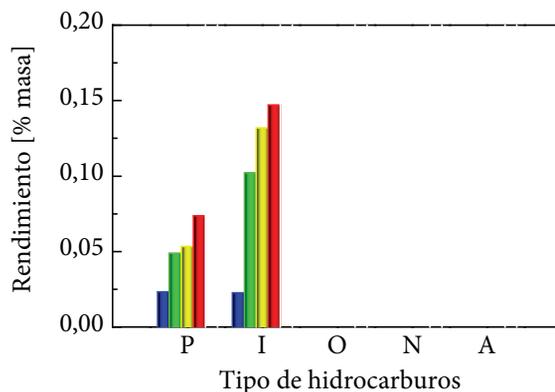


Figura 4.9. Rendimientos de los productos de la fracción gas según el tipo de hidrocarburos durante el proceso térmico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

♻️ Fracción Gasolina (C_5-C_{11})

Como ya se ha comentado, la fracción de gasolina es la más representativa durante el proceso térmico. En la Figura 4.10 se presenta la discriminación de la gasolina obtenida según el número de átomos de carbono. Se observa que las moléculas C_8 presentan los más altos rendimientos, seguidas por las de C_7 , C_9 y en menor proporción los compuestos de C_6 . Las moléculas C_5 son casi depreciables y las moléculas de C_{10} y C_{11} se asumen con rendimientos muy bajos, aunque no es posible su determinación, ya que están en el rango del disolvente utilizado lo que dificulta verificar su formación y determinar los rendimientos.

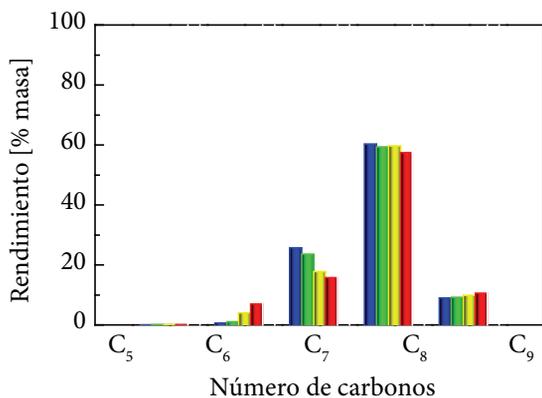


Figura 4.10. Rendimiento de los productos de la fracción de gasolina según el número de carbonos durante el proceso térmico. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

La Figura 4.11 muestra los rendimientos según los tipos de hidrocarburos que conforman la fracción de gasolina. Se ve que la naturaleza de los enlaces es exclusivamente aromática, con solo trazas de hidrocarburos tipo parafinas, isoparafinas, olefinas y naftenos.

La distribución de productos observada se debe a las diferentes opciones de ruptura de fin de cadena, de donde se obtiene el etilbenceno (C₈), el isopropilbenceno (C₉) y el tolueno (C₇); guardando similitud con los estudios de Kruse y cols. [194], pero con la salvedad de que, en este caso, al operar en atmósfera de hidrógeno se obtienen etilbenceno e isopropilbenceno en lugar de estireno y α -metilestireno, lo que implica hidrogenación del grupo alquilo posterior a la ruptura de fin de cadena. En el caso de C₆, se trata de benceno, el cual se piensa que se obtiene por reacciones secundarias como la desproporción de los alquilbencenos.

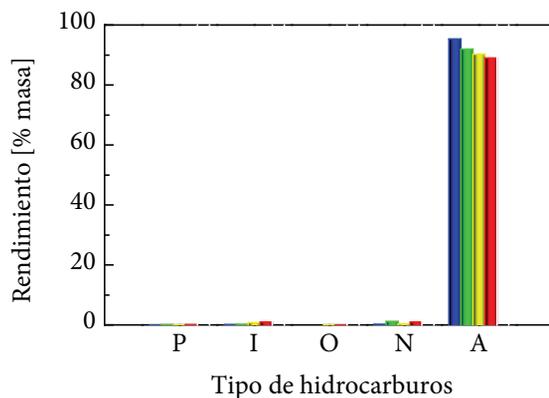


Figura 4.11. Rendimientos de los productos de la fracción de gasolina según el tipo de hidrocarburos durante el proceso térmico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

En lo referente a la evolución de los rendimientos de la composición de la gasolina con respecto a la temperatura, se observa poca variación en los compuestos de C_8 y C_9 y un decrecimiento del C_7 en favor del crecimiento de los compuestos C_6 , hecho que sustenta el planteamiento de la desproporción de alquilbencenos como reacciones posteriores a la ruptura. En cuanto al tipo de hidrocarburos, se observa una ligera caída en el rendimiento de los compuestos aromáticos a medida que se incrementa la temperatura, debido a que la fracción de gasóleo es mayor, en detrimento de la de gasolina.

♻️ Fracción Gasóleo ($C_{12}-C_{20}$)

La fracción de gasóleo se determinó en conjunto mediante GPC, por lo que no se cuenta con una discriminación individual de los productos de esta fracción; sin embargo, análisis cualitativo de GC-masas permitió determinar que esta fracción

se compone de dímeros y trímeros (1,2-difeniletano, 2,4-difenilpropano, 2,4,6-trifenilhexano), compuestos también descritos en la bibliografía como productos de la descomposición térmica del PS [223]. El incremento de la fracción de gasóleo con la temperatura obedece probablemente a una intensificación de las reacciones de transferencia de hidrógeno.

4.2 CATALIZADORES BIFUNCIONALES SOBRE DIFERENTES SOPORTES ÁCIDOS

Como punto de partida, se prepararon catalizadores bifuncionales incorporando Pt, como fuente de centros metálicos, sobre diferentes soportes comerciales de reconocida naturaleza ácida. La descripción más detallada de los soportes utilizados en esta etapa de la investigación es la mostrada previamente en la Tabla 2.4. Respecto a los catalizadores bifuncionales, la Tabla 4.3 muestra la nomenclatura, método de incorporación de la fase metálica y el contenido teórico de platino.

Tabla 4.3. Descripción de catalizadores bifuncionales preparados

| Catalizador | Método de preparación | Pt [% en masa] |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------|
| Pt/HZSM5 | Intercambio iónico | 0,5 |
| Pt/HBeta | Intercambio iónico | 0,5 |
| Pt/HY | Intercambio iónico | 0,5 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | Impregnación | 0,5 |

4.2.1 Preparación de los Catalizadores Bifuncionales

Los catalizadores bifuncionales se prepararon soportando el metal Pt en la γ -alumina y los diferentes tipos de zeolitas. Se dispone de varias técnicas para la

introducción del metal en los soportes, las más comunes son el intercambio iónico y la impregnación. En la γ -alúmina el proceso de preparación fue por impregnación, mientras que en catalizadores zeolíticos la incorporación de platino se llevó a cabo por intercambio iónico, ya que es el método preferido para este tipo de soportes [224,225]. En cualquier caso, posterior a la incorporación del precursor metálico, el proceso de preparación se completó con secado, calcinación y reducción como se describe a continuación.

4.2.1.1 Incorporación de platino

La incorporación del platino a los soportes mediante intercambio iónico consiste en el intercambio de iones H^+ por iones cargados positivamente de complejos de platino $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. El nitrato de tetraaminplatino(II) $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ se usó como precursor del complejo de platino, para evitar la presencia de cloruro. Se sabe que el pH, la temperatura, la concentración del precursor, la competencia o no de NH_4^+ , etc., tienen gran influencia en el grado de intercambio, la localización y el tamaño de las partículas de Pt [225-227].

El pH en el proceso de intercambio iónico es una variable crítica, ya que se debe evitar la hidrólisis de los iones metálicos después del intercambio. En el caso del platino, el uso del ligando $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, resulta ser coordinativamente más fuerte que el H_2O , y se puede usar para prevenir la hidrólisis en una disolución neutra. Por tanto, durante el intercambio se debe controlar el pH en un valor de 7. Por otro lado, el pH del agua de lavado también influye en el proceso: el agua desionizada con un pH de 7 para el lavado durante la filtración contribuye a reintroducir la acidez en los catalizadores neutralizados.

Otro parámetro importante en el proceso es la temperatura. Usualmente se hace intercambio a temperatura ambiente; sin embargo se ha encontrado que, a temperaturas más altas, se obtienen cargas metálicas mayores. En el caso específico del platino, se suele hacer intercambio a 353 K.

Para el intercambio iónico, se toman 10 g de zeolita y se suspenden en 1 L de agua desionizada, se calienta a 353 K y se mantiene continuamente agitada la suspensión. Posteriormente, se agrega poco a poco una disolución de la sal precursora metálica con concentración 0,01 M hasta el volumen de solución necesario para conseguir un determinado contenido metálico, y se mantiene agitada y a 353 K durante 24 h. Adicionalmente, durante el proceso se debe mantener un pH de 7, mediante la adición de amoníaco o nitrato de amonio, según corresponda.

Tras el intercambio, se separa la zeolita del líquido mediante filtración y se realizan tres lavados con agua desionizada. Finalmente, el filtrado se seca en estufa a 353 K durante 12 h.

En el método de impregnación, se toman 10 g de alúmina, se introducen en el balón del rotavapor a 313 K, se aplica vacío y, a continuación, se introduce la disolución que contiene el precursor de platino y se mantiene en agitación hasta sequedad. Finalmente, el sólido se seca en estufa a 353 K durante 12 h.

4.2.1.2 *Calcinación de los catalizadores*

El propósito de una etapa de calcinación posterior a la incorporación de la fase metálica es eliminar el agua y destruir los ligandos: los grupos amino de los

iones $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, en este caso. Este proceso conlleva efectos secundarios perjudiciales para las características del catalizador, dentro de los que se pueden mencionar: i) los iones metálicos, después de ser despojados de sus ligandos, migran hacia los poros más pequeños de las zeolitas, y ii) la descomposición de los ligandos produce compuestos de NH_3 , los cuales contribuyen a una reducción prematura de los iones metálicos. Si esta autorreducción se lleva a cabo, los átomos metálicos tienden a aglomerarse en grandes partículas, causando una indeseable baja dispersión. El programa de calcinación usado ha sido propuesto con el fin de minimizar la autorreducción [226,227].

La calcinación se realiza en una mufla, llevando los catalizadores hasta 773 K y manteniendo esta temperatura durante 2 h. La rampa de calentamiento usada fue de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2.1.3 Reducción de los catalizadores

La reducción de los iones de platino es necesaria para la formación de las especies más activas del catalizador. La reducción de Pt^{2+} permite la formación de dos protones, los cuales participan en la interacción del metal con el soporte, estabilizando las pequeñas partículas metálicas.

La reducibilidad de los iones metálicos depende de una variedad de factores, que incluyen la localización de los iones en los poros, su accesibilidad, su coordinación con ligandos, el efecto de otros iones coexistentes, la estructura de la zeolita, la concentración de protones, la relación Si/Al de la zeolita y la carga metálica.

La presencia de protones zeolíticos es un factor importante para la obtención de catalizadores de platino con altos niveles de dispersión. Estos protones actúan como anclajes químicos para las partículas de platino reducidas. Un aspecto a tener en cuenta es que si el catalizador ha sido sólo parcialmente desaminado, se formará amonio que neutralizará los centros ácidos del soporte y evitará el anclaje de los átomos de platino. Por tanto, la neutralización de protones, junto a altas temperaturas de reducción, contribuyen a niveles de dispersión bajos.

La reducción se realiza en atmósfera de H₂ manteniendo un flujo de 90 mL·min⁻¹·g⁻¹, llevando los catalizadores hasta 773 K y manteniendo esta temperatura durante 2 h. La rampa de calentamiento usada fue de 5 K·min⁻¹.

4.2.2 Caracterización de los Catalizadores

4.2.2.1 *Propiedades texturales y morfológicas*

El estudio de las propiedades texturales de los catalizadores se inició mediante isothermas de adsorción de N₂ a 77 K. En la Figura 4.12 se presentan las isothermas de adsorción obtenidas para cada uno de los catalizadores. Con base en la clasificación de la IUPAC [228], se observa que el catalizador Pt/Al₂O₃ presenta una isoterma tipo IV, típica de los materiales mesoporosos, con histéresis H1 correspondiente a empaquetamientos compactos de esferas. Por otro lado, el Pt/HZSM5 y el Pt/HY presentan isothermas tipo I, correspondientes a sólidos microporosos, con histéresis H3, debida a estructuras laminares paralelas, que dan lugar a poros en forma de rendija. Finalmente, el Pt/HBeta presenta una isoterma mixta con un comportamiento que revela efectos característicos tanto de estructuras micro- como mesoporosas.

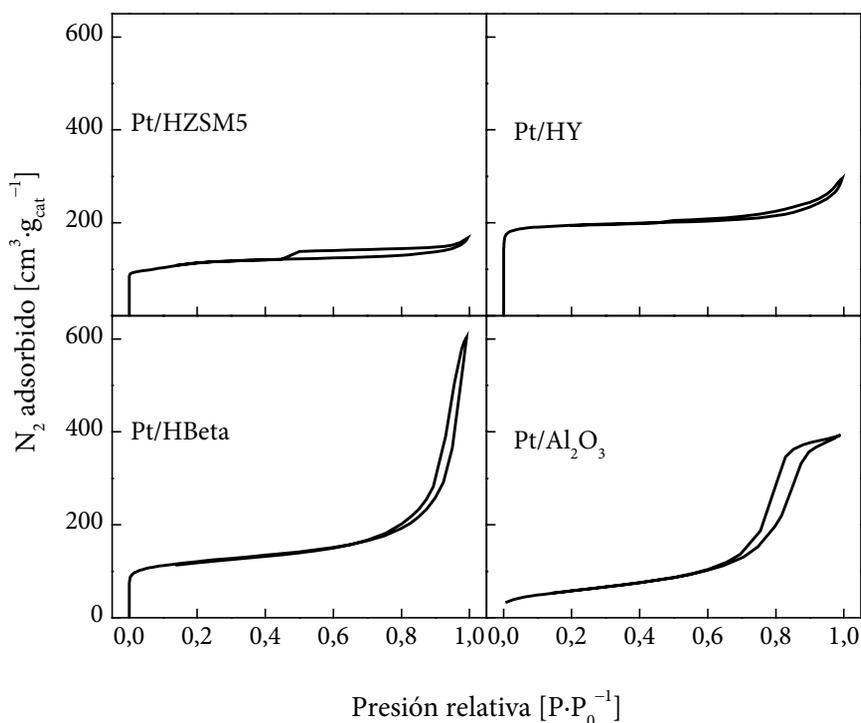


Figura 4.12. Isothermas de adsorción de N₂ para los catalizadores bifuncionales basados en soportes comerciales

La Tabla 4.4 resume las propiedades texturales obtenidas de las isothermas de adsorción de N₂, para la alúmina y los diferentes tipos de zeolitas. Se observa que los catalizadores con soportes zeolíticos presentan mayor superficie BET que el Pt/Al₂O₃, debido principalmente a su naturaleza microporosa. Comparando los catalizadores basados en zeolitas, se observan grandes diferencias: el Pt/HY es el catalizador con mayor microporosidad, mientras que el Pt/HBeta y el Pt/HZSM5 presentan un alto grado de mesoporosidad, alrededor del 46 y 48 % de la superficie BET, respectivamente.

Tabla 4.4. Propiedades texturales de los catalizadores bifuncionales

| Catalizadores | S_{BET} [m ² ·g ⁻¹] | $S_{\text{microporos}}$ [m ² ·g ⁻¹] | S_{externa} [m ² ·g ⁻¹] | V_{total} [cm ³ ·g ⁻¹] | $V_{\text{microporos}}$ [cm ³ ·g ⁻¹] | $d_{\text{mesoporos}}$ [nm] | $d_{\text{microporos}}$ [nm] |
|-----------------------------------|--|---|--|---|--|--------------------------------|---------------------------------|
| Pt/HZSM5 | 384 | 198 | 186 | 0,24 | 0,09 | 3,9 | 0,48 |
| Pt/HBeta | 406 | 219 | 187 | 0,93 | 0,11 | 15,4 | 0,57 |
| Pt/HY | 629 | 545 | 84 | 0,46 | 0,26 | 8,6 | 0,62 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 188 | 8 | 181 | 0,54 | - | 8,7 | - |

En la misma Tabla 4.4, se muestran los diámetros promedio de los poros, obtenidos de la distribución del tamaño de los poros determinadas aplicando los métodos Horvath–Kawazoe para los microporos y BJH para los mesoporos.

En la Figura 4.13 se presentan las distribuciones de diámetro de poros para los catalizadores preparados, donde se puede ver que la microporosidad de las zeolitas presenta una distribución de poros muy estrecha y valores promedio acordes con la estructura de los canales propios de cada tipo de zeolita. En cuanto a los mesoporos, destaca especialmente la zeolita Pt/HBeta, que presenta una amplia distribución del diámetro de poro.

Las diferencias en las propiedades texturales de los catalizadores no sólo se deben al tipo de estructura, sino que es probable que la morfología de los cristales tenga un papel relevante. Por tal motivo, se realizó un estudio SEM de los diferentes tipos de catalizadores en cuestión.

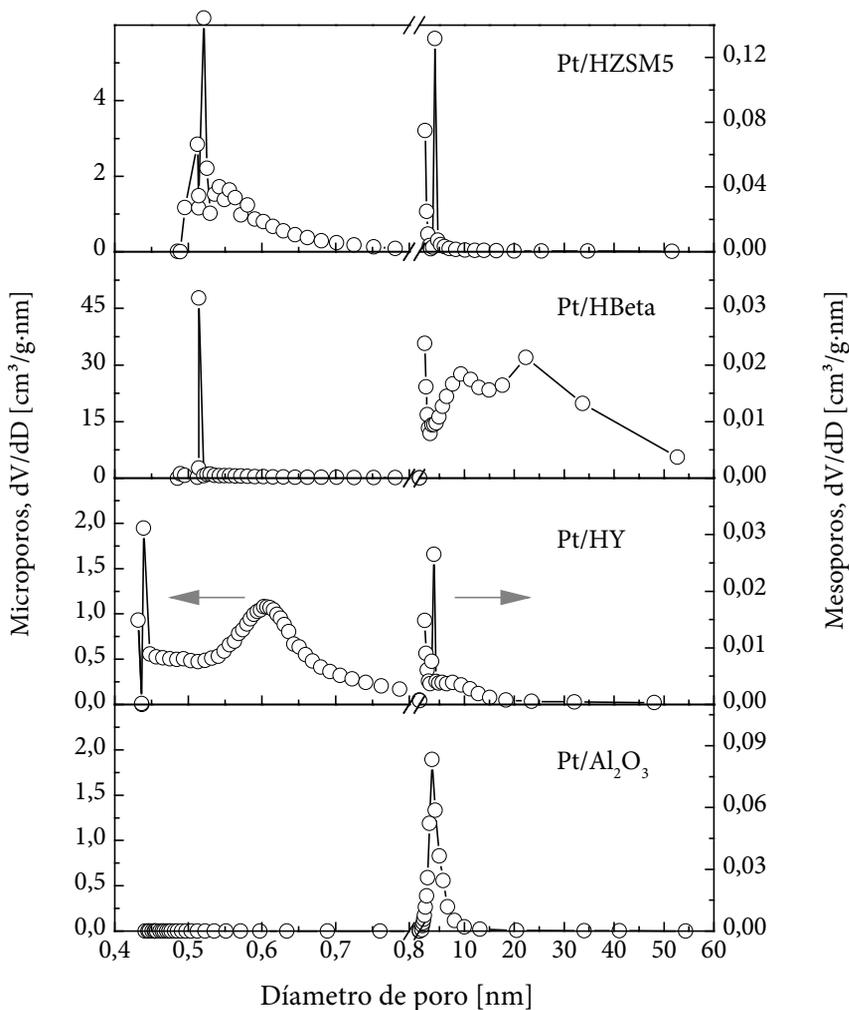


Figura 4.13. Distribución del tamaño de poros de los catalizadores

La Figura 4.14. muestra las imágenes SEM obtenidas para cada catalizador. En primer lugar, se observa una similitud entre las zeolitas HZSM5 y HY, las cuales están compuestas por cristales de caras bien definidas, con distribución de tamaño estrecha entre 500 y 900 nm. Por otro lado, en la zeolita

HBeta se observa una morfología completamente diferente, propia de materiales nanocrystalinos, compuesta por pequeños cristales del orden de 50 nm aglomerados formando partículas de gran tamaño. Finalmente, el soporte γ - Al_2O_3 se compone de partículas irregulares con una distribución amplia de tamaños que van desde 600 nm hasta 10 μm .

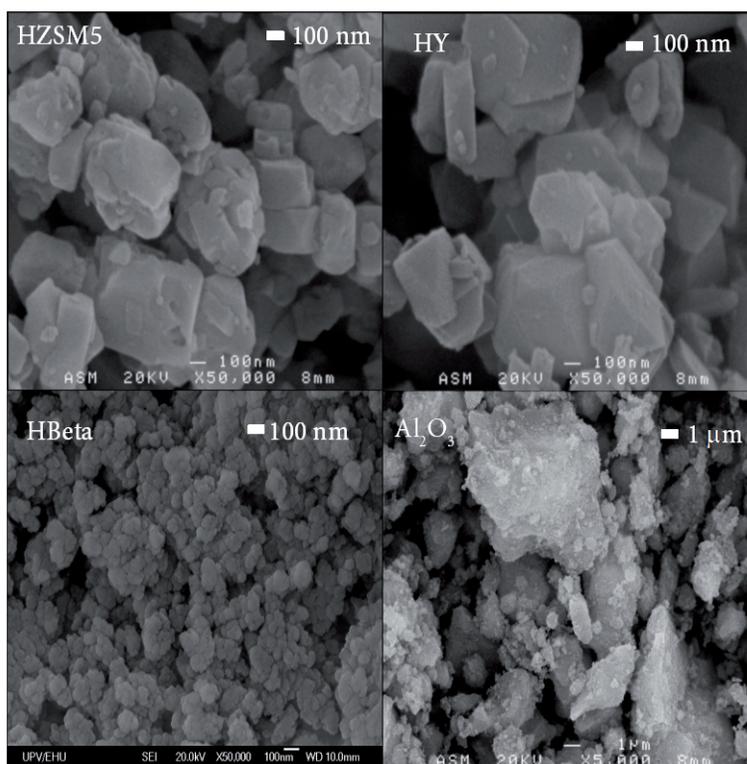


Figura 4.14. Imágenes SEM de los soportes ácidos

Comparando las zeolitas, podemos establecer un orden de acuerdo al tamaño de cristal: $\text{HY} > \text{HZSM5} > \text{HBeta}$. Este orden determina la proporción de superficie externa de las zeolitas con respecto a la superficie microporosa.

Obviamente, cuanto menor es el tamaño de cristal, mayor es la proporción de superficie externa de la zeolita.

4.2.2.2 *Caracterización de la acidez*

El estudio de acidez de los catalizadores se realizó mediante tres técnicas distintas: TPD de amoníaco, espectroscopía DRIFT de piridina y 2,6-di-*terc*-butilpiridina adsorbida.

En los ensayos de desorción de NH_3 a temperatura programada, se registra el flujo de NH_3 desorbido ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$) a medida que se incrementa la temperatura de la muestra. Las curvas obtenidas para los soportes calcinados y los catalizadores bifuncionales activados, se presentan en la Figura 4.15. Se observa que en todos los casos se presenta una disminución de la acidez total de los catalizadores bifuncionales con respecto a los soportes, debido a la incorporación del platino.

Los valores de acidez total se obtienen por integración del área bajo la curva. Adicionalmente, mediante deconvolución del área total, se puede calcular una distribución de la fuerza ácida en tres niveles con base en el intervalo de temperatura en que se desorbe el NH_3 : débil entre 373 y 553 K, media entre 553 y 693 K, y fuerte entre 693 y 823 K [229]. Sobre la Figura 4.15 se muestra la distribución de la fuerza ácida para los soportes y los catalizadores bifuncionales. Se puede observar que en el caso del $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnación, la pérdida de acidez a causa de la incorporación del platino es homogénea, es decir, se presenta tanto en la acidez débil como en la media. Por el contrario, en los soportes zeolíticos, al incorporar el platino por intercambio iónico se observa una

disminución selectiva de los centros ácidos de naturaleza fuerte y media, dejando a los débiles intactos. La explicación más probable tiene que ver con que, en las zeolitas, las cargas negativas $[\text{AlO}_4]^-$ están balanceadas con protones H^+ dando lugar a centros ácidos tipo Brønsted. Algunos de estos centros desaparecen durante la incorporación del platino debido a que los protones H^+ son intercambiados [163,230].

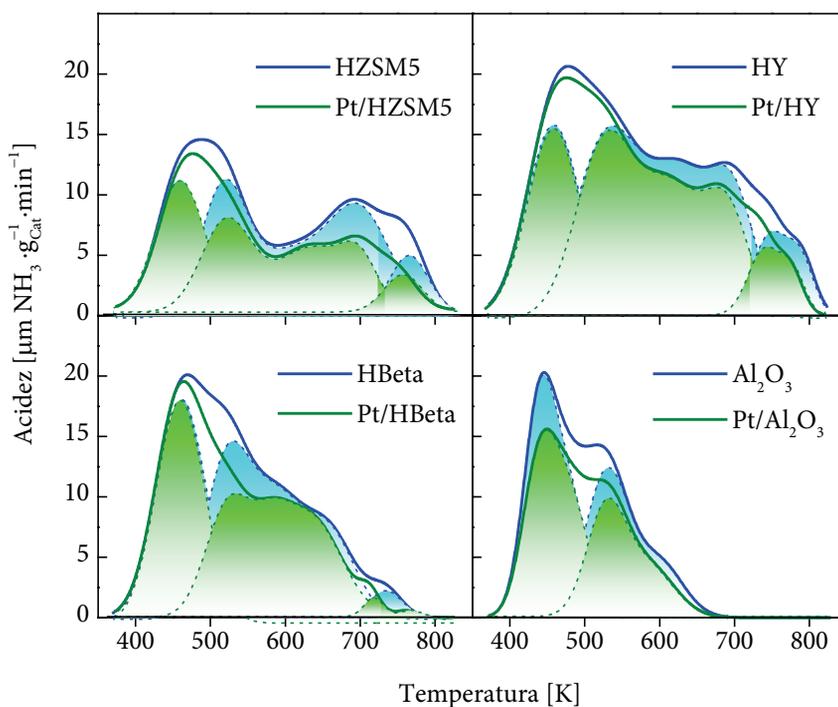


Figura 4.15. TPD de NH_3 de los catalizadores

Los resultados de acidez de los catalizadores bifuncionales determinada mediante TPD de NH_3 se muestran en la Tabla 4.5. Se observa que la acidez total por gramo de catalizador sigue el siguiente orden: $\text{Pt/HY} > \text{Pt/HBeta} > \text{Pt/HZSM5}$

> Pt/Al₂O₃. Sin embargo, teniendo en cuenta que la acidez es una propiedad superficial, calculando los $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{m}^{-2}$, se observa que el orden de acidez de los catalizadores cambia: Pt/Al₂O₃ ($1,45 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{m}^{-2}$) > Pt/HY ($1,02 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{m}^{-2}$) > Pt/HBeta ($1,00 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{m}^{-2}$) > Pt/HZSM5 ($0,80 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\cdot\text{m}^{-2}$). Este comportamiento está básicamente influenciado por el contenido de aluminio y su localización en la estructura de los soportes: aluminio de red en posición tetraédrica o extrared [231].

Tabla 4.5. Valores de acidez determinados por TPD de amoníaco

| Catalizador | Total | Débil | Media | Fuerte |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|--------|
| | | | | |
| Pt/HZSM5 | 307 | 100 | 185 | 22 |
| Pt/HBeta | 400 | 175 | 213 | 18 |
| Pt/HY | 644 | 172 | 401 | 56 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 292 | 172 | 120 | 0 |

Sobre la misma Tabla 4.5, se presentan los resultados de la distribución de fuerza ácida, calculados por deconvolución de la curva, según el criterio descrito previamente para obtener la acidez débil, media y fuerte. En los catalizadores soportados sobre zeolitas, prevalece mayoritariamente la acidez media seguida por la débil y finalmente en menor proporción la fuerte. En el caso de Pt/Al₂O₃, la acidez predominante es la débil seguida por la media y sin apenas presencia de acidez fuerte. Aunque los catalizadores presentan diferentes estructuras y composición química, se puede generalizar que cuanto mayor aluminio, mayor proporción de fuerza débil y media tienen y, por consiguiente, menor relación de acidez fuerte [232].

A diferencia de los TPD de NH_3 , los estudios de FTIR de piridina adsorbida permiten discriminar el tipo de acidez presente en los catalizadores en Brønsted y Lewis. Los espectros obtenidos para los catalizadores bifuncionales se muestran en la Figura 4.16., en el rango de 1600 a 1400 cm^{-1} . Se observa que los catalizadores soportados en zeolitas muestran picos en las bandas características de los centros ácidos Lewis, 1455 cm^{-1} , y Brønsted, 1545 cm^{-1} , mientras que el catalizador basado en Al_2O_3 sólo muestra señal en la banda correspondiente a acidez tipo Lewis.

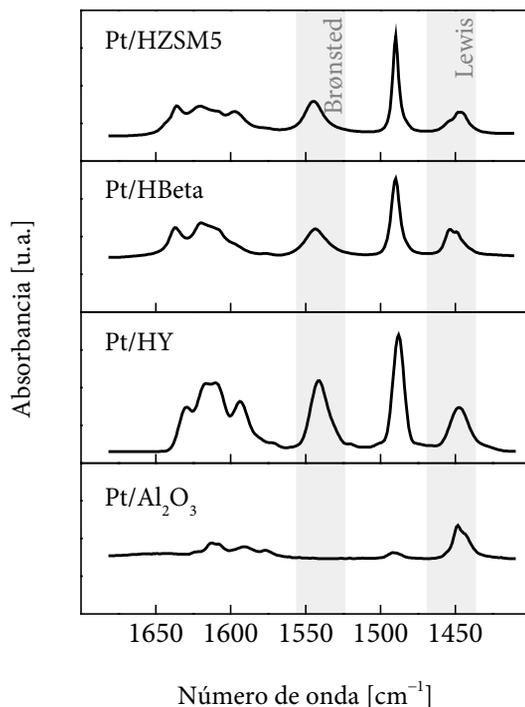


Figura 4.16. Espectros FTIR de piridina adsorbida en los catalizadores ácidos a 423 K

Siguiendo el procedimiento de Emeis [146] se determinó la absorbancia en cada una de las bandas y con ello se calculó la concentración de piridina adsorbida en centros Lewis y Brønsted, por gramo de catalizador. Los resultados obtenidos para los ensayos a 423 K se presentan en la Tabla 4.6. Se observa que los catalizadores basados en zeolitas presentan mayor concentración de centros Brønsted que Lewis, correspondiendo la relación más alta a la HZSM5, seguida por HY y HBeta. Este comportamiento probablemente está influenciado por la composición química y la morfología del soporte.

Tabla 4.6. Valores de acidez determinados por FTIR de piridina adsorbida a 423 K

| Catalizador | Total | Brønsted | Lewis | B/L |
|-----------------------------------|--|----------|-------|-----|
| | [$\mu\text{mol}_{\text{Piridina}} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$] | | | |
| Pt/HZSM5 | 366 | 257 | 109 | 2,4 |
| Pt/HBeta | 397 | 241 | 156 | 1,5 |
| Pt/HY | 635 | 387 | 247 | 1,6 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 282 | – | 282 | – |

Comparando los resultados de acidez total obtenidos mediante TPD de NH₃ con los calculados de los ensayos FTIR de piridina adsorbida a 423 K, se observa que los valores son del mismo orden, lo cual es debido a que la accesibilidad del amoníaco y la piridina es similar en estos soportes [233].

Finalmente, la caracterización de la acidez se completa con la determinación de los centros ácidos sobre la superficie externa. Para tal fin se realizó un estudio de adsorción de 2,6-di-*terc*-butilpiridina mediante espectrometría FTIR de acuerdo con el procedimiento sugerido por Corma y cols. [148]. En la Figura 4.17 se presentan los espectros de la 2,6-di-*terc*-butilpiridina adsorbida sobre los diferentes tipos de zeolita. Se ha descartado el catalizador

Pt/Al₂O₃, ya que carece de centros Brønsted. Se observan una serie de bandas dentro de las cuales tienen importancia las siguientes: 3370, 1616 y 1530 cm⁻¹, ya que son características del ion DTBPyH⁺ y son útiles para monitorizar la adsorción de la molécula sonda. Según Hinibo y cols. [234], las bandas a 1616 y 1530 cm⁻¹ corresponden a las señales de los anillos de la molécula sonda protonada, mientras que la banda a 3370 cm⁻¹ se asigna a interacción de la DTBPy con los centros ácidos Brønsted.

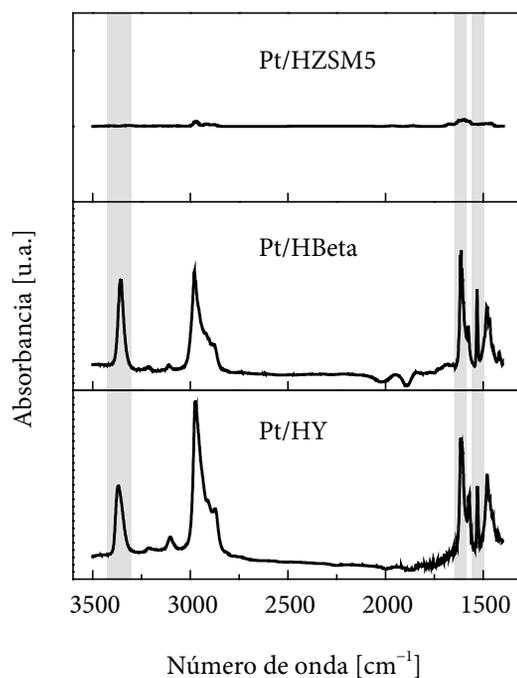


Figura 4.17. Espectros FTIR de DTBPy adsorbida sobre las diferentes zeolitas

Con respecto a la intensidad de la bandas a monitorizar, claramente se observa que son mayores para Pt/HBeta, seguidas por las del Pt/HY, y más bajas en Pt/HZSM5. Los espectros ponen de manifiesto que la capacidad de adsorción de la

molécula sonda sigue el mismo orden Pt/HBeta > Pt/HY > Pt/HZSM5, lo cual tiene relación con las diferencias en concentración de centros ácidos, pero sobre todo con la capacidad de la DTBP_y de acceder hasta estos centros. Se ha demostrado que la DTBP_y puede acceder completamente a la red microporosa tridimensional, formada por anillos de 12 miembros, de la zeolita Beta. Sin embargo, en el caso de la zeolita Y, la accesibilidad está limitada por el tamaño y configuración de la molécula sonda. Finalmente, la accesibilidad es nula para la red microporosa de anillos de 10 miembros de la zeolita ZSM5 [148].

Los valores de accesibilidad determinados se presentan en la Tabla 4.7. Los resultados reflejan la inaccesibilidad de DTBP_y a la superficie interna del catalizador Pt/HZSM5 y la limitada accesibilidad al Pt/HY.

Tabla 4.7. Accesibilidad a centros ácidos determinada por FTIR de DTBP_y a 423 K

| Catalizador | S _{DTBP_y} Teórica | S _{DTBP_y} Experimental | A _{DTBP_y} [%] |
|-------------|---------------------------------------|--|-----------------------------------|
| Pt/HZSM5 | 53,9 | 2,8 | 5,1 |
| Pt/HBeta | 50,5 | 50,5 | 100,0 |
| Pt/HY | 80,9 | 54,1 | 66,9 |

4.2.2.3 Contenido metálico y dispersión

En la Tabla 4.8 se recogen los contenidos metálicos determinados mediante ICP-OES para los catalizadores bifuncionales calcinados y reducidos. Los contenidos de platino experimentales se encuentran entre 0,45 y 0,50 % en masa, lo que determina una máxima desviación del 10 % con respecto al contenido nominal de 0,5 % de Pt, e indica que la deposición de Pt sobre los soportes es prácticamente completa por cualquiera de los métodos de preparación.

Tabla 4.8. Contenido de platino, dispersión y tamaño de partícula de los catalizadores

| Catalizador | ICP-OES | Quimisorción | | | TEM | |
|-----------------------------------|----------------|---|------------------------|---|--|-------------------------------|
| | Pt [% masa] | H ₂ , ads [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$] | D _{Pt} [%] | d _p (Pt) _{Quim} [nm] | d _p (Pt) _{TEM} [nm] | σ_{TEM} [nm] |
| Pt/HZSM5 | 0,45 | 4,2 | 36,3 | 3,1 | 3,0 | 1,3 |
| Pt/HBeta | 0,48 | 8,9 | 60,0 | 1,9 | 2,3 | 0,6 |
| Pt/HY | 0,50 | 8,0 | 62,5 | 1,8 | 2,2 | 0,5 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 0,46 | 7,1 | 64,1 | 1,8 | 2,2 | 0,4 |

La dispersión metálica de los catalizadores reducidos se estudió mediante quimisorción de H₂. Los resultados correspondientes de dispersión metálica (D_{Pt}) y tamaño medio de nanopartícula metálica (d_p(Pt)_{Quim}), calculados a partir de la isoterma de H₂, se muestran en la Tabla 4.8. Se observa una dispersión similar, entre 60 y 64 %, en todos los catalizadores, exceptuando el Pt/HZSM5 que presenta una menor dispersión, del 36 %. Así mismo, los datos de tamaño promedio de partícula de platino son ligeramente inferiores a 2 nm salvo en el Pt/HZSM5, que se incrementa hasta 3,1 nm.

Adicionalmente, se llevó a cabo una caracterización de las partículas de Pt en los catalizadores bifuncionales por medio de imágenes TEM. En la Figura 4.18 se presentan a manera de ejemplo micrografías TEM, con mayor contraste se observan un gran número de nanopartículas de platino de forma *pseudo*-esférica dispersas sobre cristales de los diferentes soportes, de color más claro [235].

Aunque las imágenes TEM de los catalizadores bifuncionales sólo representan pequeñas áreas localizadas de la muestra, por observación directa se puede realizar un conteo y medición del tamaño de las partículas.

En la Figura 4.18 se pueden observar distribuciones del tamaño de las partículas de platino para cada uno de los catalizadores de esta sección, con características gaussianas, unimodales y estrechas, que dan lugar a valores promedio de diámetro de partícula ($d_p(\text{Pt})_{\text{TEM}}$) entre 2,2 y 3,0 nm. Los catalizadores Pt/HBeta, Pt/HY y Pt/Al₂O₃ presentan tamaños de nanopartícula de Pt similares y con desviación estándar (σ_{TEM}) entre 0,4 y 0,6 nm, que corresponden al 18 y 26 % del valor medio, respectivamente. Por otro lado, el catalizador Pt/HZSM5 presenta un tamaño de partícula ligeramente superior, 3 nm, y con una distribución más amplia, por lo que la desviación estándar alcanza 1,3 nm, correspondiente a un 43 % del valor medio. Los valores de diámetro promedio y desviación estándar de cada catalizador se muestran en la Tabla 4.8. Comparando los resultados obtenidos mediante quimisorción y TEM se puede ver que los diámetros promedio concuerdan.

4.2.2.4 Naturaleza química de las especies de Pt

Es conocido que las especies de platino reducido son las que presentan mayor actividad en reacciones de hidrogenación–deshidrogenación [236]. Con respecto a la reducibilidad del platino, después del proceso de activación mediante calcinación y reducción se realizaron estudios de XPS y FTIR de CO adsorbido con el fin de determinar las especies de Pt en los catalizadores activados.

En la Figura 4.19 se muestran los espectros XPS de los catalizadores bifuncionales activados. De acuerdo con el procedimiento experimental, los picos de la región de energía de ligadura comprendidos entre 55 y 85 eV corresponden a tres especies. En primer lugar se encuentra el Pt, que se manifiesta como un doblete de picos 4f. La posición del primer pico 4f_{7/2} puede variar entre 70,9 y 76 eV, y el

otro pico, $4f_{5/2}$, se encuentra 3,35 eV más adelante. También se encuentran picos debidos al Al, con un pico 2p entre 72 y 76 eV, dependiendo de su naturaleza química. Finalmente, se encuentra el KBr con el pico 3d en 68,5 eV [237,238]. Obviamente, los picos de Pt y Al pertenecen al catalizador, a diferencia del KBr que fue utilizado para empastillar la muestra durante el proceso experimental.

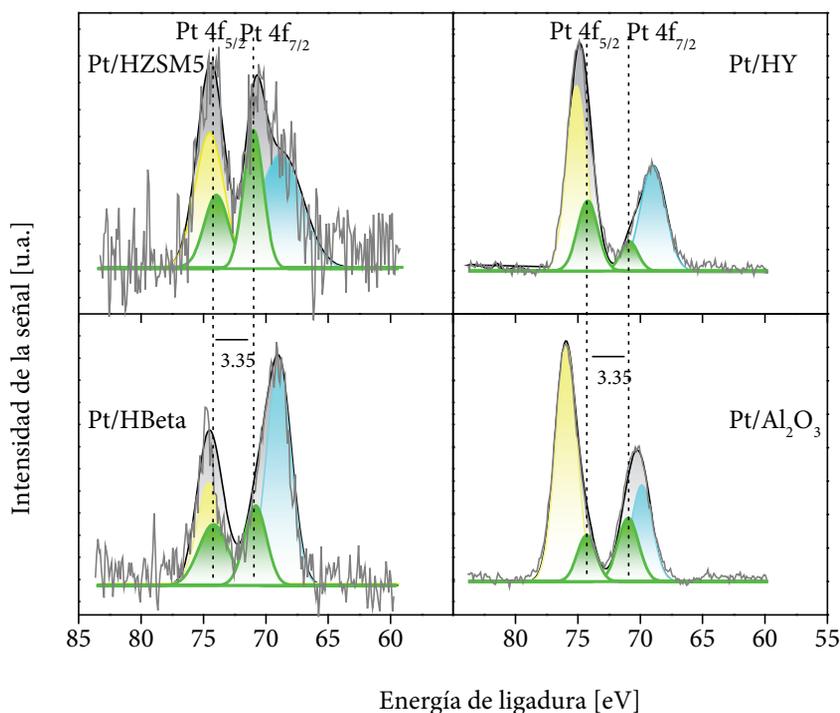


Figura 4.19. XPS de catalizadores bifuncionales de platino sobre diferentes soportes.
Clave: ■, KBr 3d; ■, Al 2p y/o Al_2O_3 2p; ■, Pt $4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$

Es difícil realizar una interpretación cuantitativa de los resultados, debido a la superposición de los picos del KBr 3d con el Pt $4f_{7/2}$ y el Al 2p con el Pt $4f_{5/2}$. Sin embargo, de acuerdo con la bibliografía se puede deconvolucionar el espectro y llevar a cabo un análisis cualitativo tomando como base la posición del pico Pt $4f_{7/2}$,

que está relacionada con las especies de platino presentes en la superficie de los catalizadores. En la Tabla 4.9 se presentan las energías de ligadura para el pico Pt 4f_{7/2} correspondiente a cada catalizador.

Tabla 4.9. Posición del pico Pt 4f_{7/2} en el espectro XPS de catalizadores bifuncionales

| Catalizador | Pt 4f _{7/2} [eV] |
|-----------------------------------|---------------------------|
| Pt/HZSM5 | 70,90 |
| Pt/HBeta | 70,90 |
| Pt/HY | 70,90 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 71,10 |

En todos los casos la energía de ligadura del Pt 4f_{7/2} está en torno a 71 eV, comúnmente asociada al Pt⁰ [239,240]. Hipotéticamente, si el Pt se encontrara en su forma oxidada como PtO o PtO₂, el pico 4f_{7/2} se observaría entre 74 y 75 eV y, por ende, el pico 4f_{5/2} estaría entre 77,3 y 78,3 eV; este tipo de picos no se observa en los espectros obtenidos de los catalizadores estudiados.

Los estudios de FTIR de CO adsorbido sobre los catalizadores bifuncionales basados en Pt permiten relacionar la frecuencia de vibración y la intensidad relativa de banda con el estado de oxidación del platino, su tamaño de partícula y la interacción metal soporte [241].

Los espectros FTIR recogidos de la interacción Pt-CO en los diferentes catalizadores se muestran en la Figura 4.20. En el caso de los catalizadores bifuncionales de Pt sobre zeolitas se observa un pico intenso en 2088 cm⁻¹, lo cual coincide con la bibliografía [153,242]. A diferencia de las zeolitas, en el catalizador de Pt/Al₂O₃ el pico se encuentra en 2060 cm⁻¹, de acuerdo con lo reportado en la bibliografía [243,244]. En todos los casos, el pico observado es atribuido a enlaces

lineales del CO adsorbido sobre centros de Pt completamente reducido; el cambio en la longitud de onda de la vibración se puede atribuir a las interacciones metal-soporte.

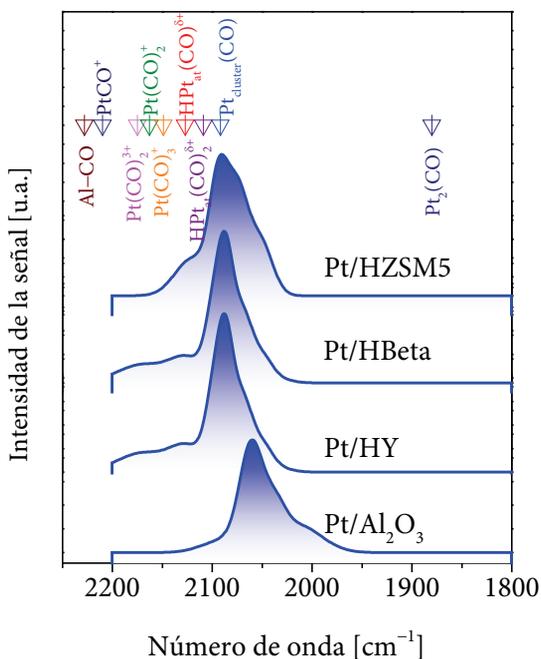


Figura 4.20. Espectros FTIR de CO adsorbido sobre Pt en catalizadores bifuncionales

4.2.3 Actividad Catalítica

La actividad catalítica se ha evaluado mediante reacciones de hidro craqueo de poliestireno, bajo las mismas condiciones de operación del proceso térmico presentado en la Sección 4.1, y con una concentración de catalizador de $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}} \cdot \text{L}^{-1}$ con tamaño de partícula $230 \mu\text{m}$, que corresponden a las mejores condiciones de acuerdo a las conclusiones del estudio del Capítulo 3.

La Figura 4.21 muestra la conversión obtenida frente al tiempo de reacción a diferentes temperaturas, en el intervalo de 598–673 K, para cada uno de los catalizadores bifuncionales.

Se observan diferencias significativas en los resultados, destacando ampliamente la mayor conversión de PS que se consigue sobre el catalizador Pt/HBeta a temperaturas menores en comparación con el resto de catalizadores. Adicionalmente, el Pt/HBeta consigue transformar casi completamente el PS hacia hidrocarburos de bajo peso molecular a 673 K y 30 min de reacción, mientras que los demás catalizadores alcanzan conversiones menores a la misma temperatura y con 40 min de reacción: 0,62 en el caso del Pt/HZSM5, 0,51 sobre el Pt/Al₂O₃, y 0,48 sobre el Pt/HY.

En la Figura 4.22 se muestran los datos de M_n correspondientes al PS no convertido en cada punto del proceso. Se observa el mismo comportamiento que en la conversión, ya que un menor M_n es indicativo de una mayor reactividad del PS a través de las reacciones de ruptura aleatoria, en correspondencia con el mecanismo descrito. Por este motivo, la conversión completa del PS sobre Pt/HBeta determina también que el M_n del residuo tienda hacia valores bajos, en torno a los 400 g·mol⁻¹, correspondientes a oligómeros que se han cuantificado como productos de reacción.

El proceso que se lleva a cabo sobre el resto de los catalizadores presenta en todos los tiempos y temperaturas residuos de PS, con M_n en el intervalo de 33000 a 1000 g·mol⁻¹, completamente diferenciados de los oligómeros, y mayores en comparación con los de Pt/HBeta.

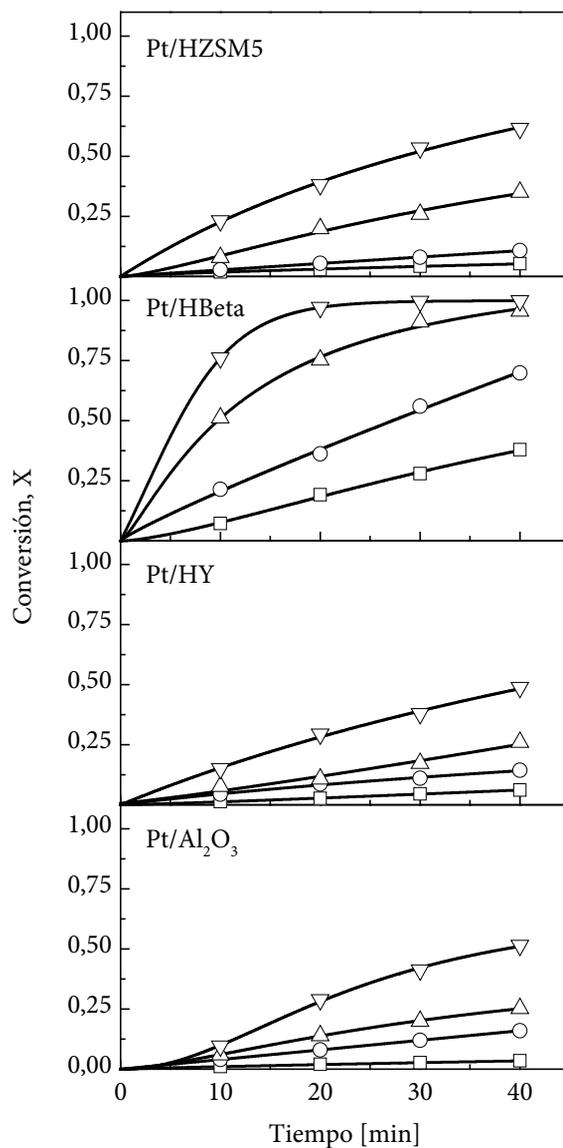


Figura 4.21. Evolución de la conversión frente al tiempo de hidro craqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

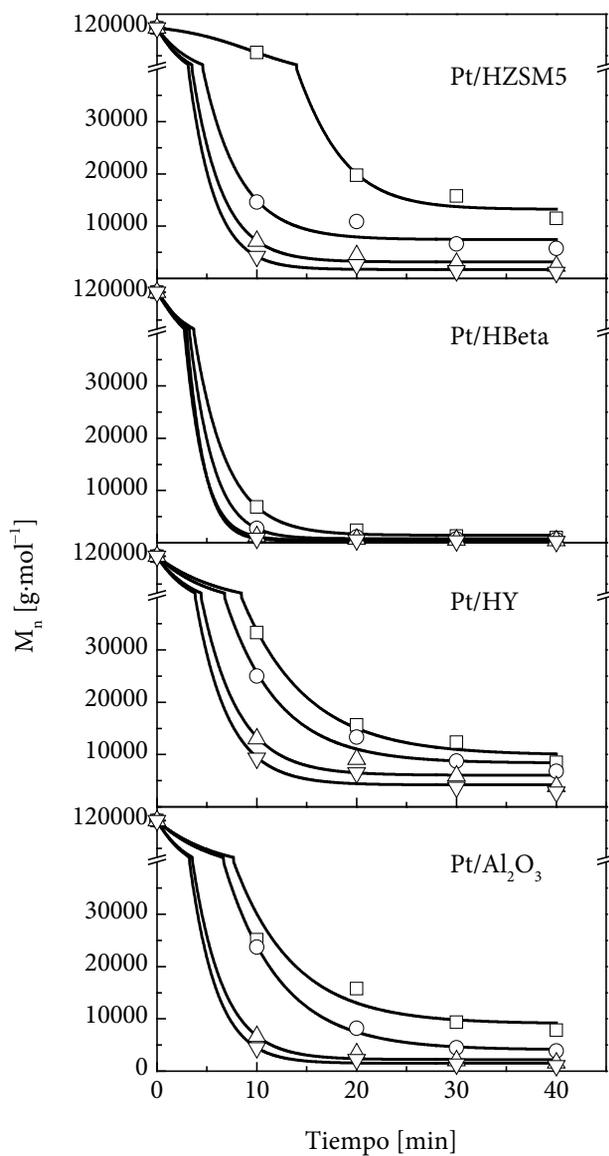


Figura 4.22. Evolución M_n del PS frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm). Clave: \square , 598 K; \circ , 623 K; \triangle , 648 K; ∇ , 673 K

Los datos de conversión de la Figura 4.21 se han ajustado a la cinética de distribución continua, según la Ecuación 2.37, como se muestra en la Figura 4.23. De forma similar, los datos de M_n de la Figura 4.22 se ajustaron a la cinética, de acuerdo con la Ecuación 2.33, como se presenta en la Figura 4.24 y que hace referencia al cambio de tamaño de las moléculas de PS no convertidas. En todos los casos los datos experimentales se ajustan a rectas que pasan por el origen, y sus pendientes representan las constantes cinéticas, k_s , de las reacciones de ruptura de fin de cadena a una determinada temperatura y, k_r , referidas a reacciones de ruptura aleatoria. Las constantes cinéticas obtenidas se presentan en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria, k_r , y de ruptura de fin de cadena, k_s , para el hidro craqueo de PS

| Catalizador | | 598 K | 623 K | 648 K | 673 K |
|-----------------------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Pt/HZSM5 | k_s, min^{-1} | $1,40 \cdot 10^{-3}$ | $2,80 \cdot 10^{-3}$ | $1,05 \cdot 10^{-2}$ | $2,45 \cdot 10^{-2}$ |
| | $k_r, \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $2,20 \cdot 10^{-6}$ | $4,70 \cdot 10^{-6}$ | $1,10 \cdot 10^{-5}$ | $2,15 \cdot 10^{-5}$ |
| Pt/HBeta | k_s, min^{-1} | $1,13 \cdot 10^{-2}$ | $2,80 \cdot 10^{-2}$ | $7,77 \cdot 10^{-2}$ | $1,76 \cdot 10^{-1}$ |
| | $k_r, \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $2,49 \cdot 10^{-5}$ | $4,34 \cdot 10^{-5}$ | $6,15 \cdot 10^{-5}$ | $9,37 \cdot 10^{-5}$ |
| Pt/HY | k_s, min^{-1} | $1,50 \cdot 10^{-3}$ | $4,00 \cdot 10^{-3}$ | $7,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,65 \cdot 10^{-2}$ |
| | $k_r, \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $2,60 \cdot 10^{-6}$ | $3,70 \cdot 10^{-6}$ | $8,90 \cdot 10^{-6}$ | $2,00 \cdot 10^{-5}$ |
| Pt/Al ₂ O ₃ | k_s, min^{-1} | $9,00 \cdot 10^{-4}$ | $4,30 \cdot 10^{-3}$ | $7,30 \cdot 10^{-3}$ | $1,76 \cdot 10^{-2}$ |
| | $k_r, \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $3,30 \cdot 10^{-6}$ | $6,70 \cdot 10^{-6}$ | $1,60 \cdot 10^{-5}$ | $2,40 \cdot 10^{-5}$ |

Las constantes cinéticas se han ajustado en función de la temperatura a la ecuación de Arrhenius en su forma linealizada. La Figura 4.25 muestra el ajuste de las constantes asociadas a la ruptura de fin de cadena, mientras que la Figura 4.26 hace lo mismo para las constantes de la ruptura aleatoria de cadena.

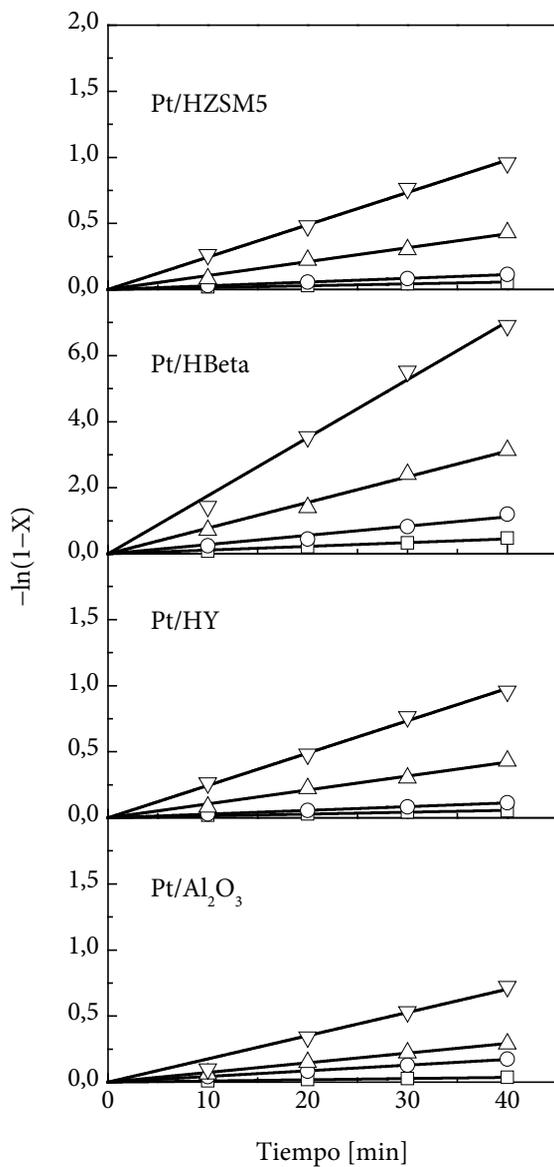


Figura 4.23. Ajuste de los datos de conversión en el hidrocrqueo catalítico a la cinética de distribución continua. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm). Clave: \square , 598 K; \circ , 623 K; \triangle , 648 K; ∇ , 673 K

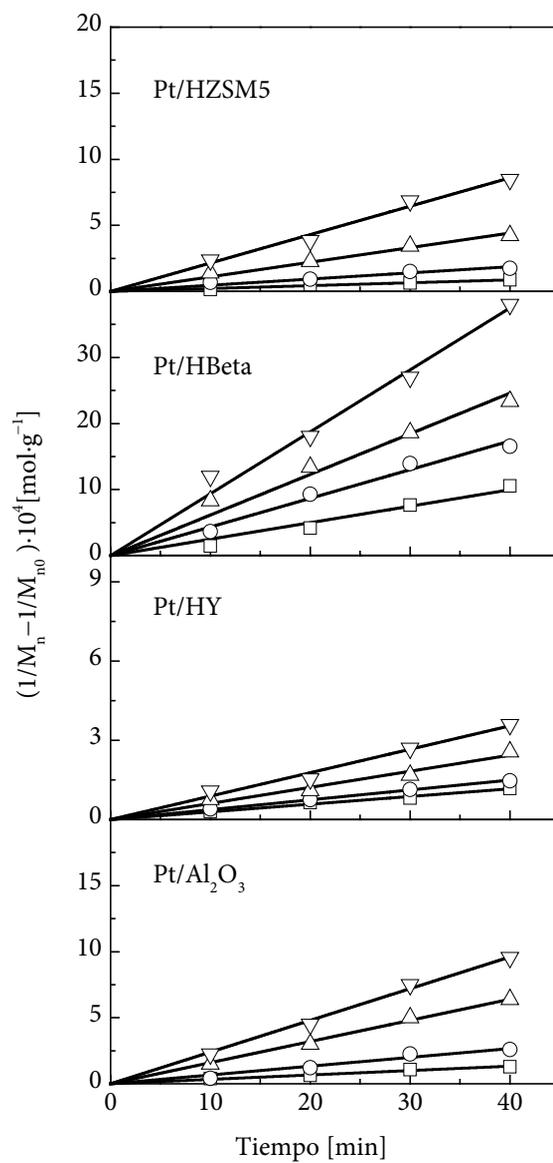


Figura 4.24. Ajuste de los datos de M_n del hidro craqueo catalítico a la cinética de distribución continua. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g.mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g_{cat}.L⁻¹ (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

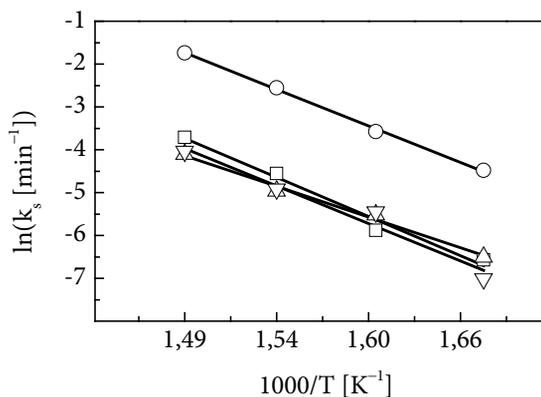


Figura 4.25. Ajuste de las constantes cinéticas, k_s , de las reacciones de ruptura de fin de cadena a la ecuación de Arrhenius. Clave: □, Pt/HZSM5; ○, Pt/HBeta; △, Pt/HY; ◇, Pt/Al₂O₃

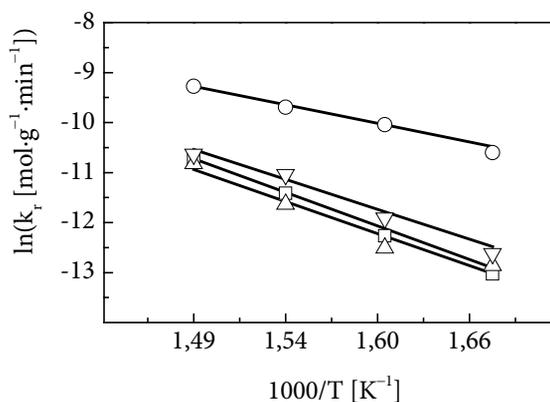


Figura 4.26. Ajuste de las constantes cinéticas, k_r , de las reacciones de ruptura aleatoria de cadena a la ecuación de Arrhenius. Clave: □, Pt/HZSM5; ○, Pt/HBeta; △, Pt/HY; ◇, Pt/Al₂O₃

En ambos casos se observa que la ecuación de Arrhenius ajusta bien las constantes cinéticas determinadas experimentalmente para el hidro craqueo de PS. Del ajuste de Arrhenius determinan los parámetros cinéticos, para cada catalizador y tipo de reacción, que se muestran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Parámetros cinéticos del ajuste a la ecuación de Arrhenius de las reacciones de hidro craqueo de poliestireno

| Catalizador | Ruptura aleatoria de cadena | | Ruptura de fin de cadena | |
|-----------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| | A_r [mol·g ⁻¹ ·min ⁻¹] | E_{ar} [kJ·mol ⁻¹] | A_s [min ⁻¹] | E_{as} [kJ·mol ⁻¹] |
| Pt/HZSM5 | 787 | 97,3 | $4,44 \cdot 10^8$ | 132 |
| Pt/HBeta | 1,44 | 53,9 | $7,17 \cdot 10^8$ | 124 |
| Pt/HY | 298 | 93,1 | $1,42 \cdot 10^7$ | 114 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 139 | 86,6 | $1,38 \cdot 10^8$ | 127 |

Las constantes cinéticas de la Tabla 4.10 permiten determinar la velocidad del proceso de acuerdo al modelo de distribución continua propuesto, en el que el cambio de moles en el sistema depende tanto de las reacciones de ruptura aleatoria como de las de fin de cadena, de acuerdo con la Ecuación 2.29. Por otro lado, el cambio en masa de PS sólo depende de las reacciones de ruptura de fin de cadena, según la Ecuación 2.30. Aplicando las condiciones iniciales a estas ecuaciones, se determinan las velocidades iniciales molares y másicas que se presentan en la Figura 4.27 para cada valor de temperatura dentro del intervalo de estudio, y para el proceso térmico del apartado anterior y el proceso catalítico.

Comparando las velocidades iniciales de hidro craqueo, se observa que los catalizadores Pt/HZSM5, Pt/HY y Pt/Al₂O₃ presentan una actividad en el hidro craqueo del mismo orden de magnitud que la referencia establecida con el proceso térmico. Por el contrario, el catalizador Pt/HBeta presenta una velocidad de reacción significativamente mayor. Adicionalmente, el comportamiento descrito es evidente tanto en la velocidad de reacción molar como en la másica.

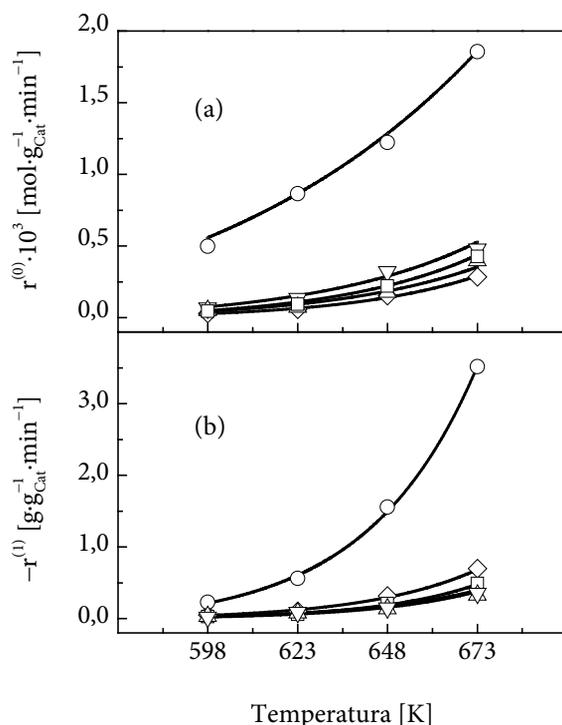


Figura 4.27. Velocidades iniciales: (a), molar y (b), másica del hidro craqueo de PS. Clave: \diamond , Térmico; \square , Pt/HZSM5; \circ , Pt/HBeta; \triangle , Pt/HY; ∇ , Pt/Al₂O₃; -, Modelo de distribución continua

Los resultados expuestos sugieren que los catalizadores Pt/HZSM5, Pt/HY y Pt/Al₂O₃ no contribuyen de manera significativa al hidro craqueo de PS, en lo referente a la cinética del proceso de hidro craqueo, de modo que el proceso de hidro craqueo se llevaría a cabo principalmente por el mecanismo térmico. Al contrario que estos catalizadores, el Pt/HBeta sí presenta características que mejoran significativamente la velocidad de hidro craqueo.

Las diferencias en actividad, obviamente, tienen relación con las características de los catalizadores. De acuerdo con éstas, los cuatro catalizadores

presentan centros metálicos dispersos de similar tamaño y concentración, por lo que se asume que este tipo de centros no son los responsables de las diferencias de actividad. Así que, en este caso, la actividad está asociada a las propiedades texturales y ácidas de los catalizadores.

La Tabla 4.12 muestra algunas de las características más importantes y que pueden estar relacionadas con la actividad de los catalizadores. Como indicador de la actividad, se incluye en la tabla el término independiente obtenido para cada catalizador y cada tipo de reacción: ruptura de fin de cadena ($\ln(A_s)$) y aleatoria ($\ln(A_r)$) obtenidos de la regresión múltiple de los datos cinéticos en la Sección 4.2.3.1. Realizando un análisis de regresión lineal entre cada una de las características de los catalizadores y los parámetros cinéticos, se determinan los valores de coeficiente de determinación, r^2 , error y valor F, que se muestran en la misma tabla.

Tabla 4.12. Correlación entre las características del catalizador y la actividad en el hidrocrqueo de PS

| | S_{BET} | S_{Ext} | Acidez Total | Acidez Brønsted | A_{DTBPY} | $\ln(A_s)$ | $\ln(A_r)$ |
|---------------|----------------------------|-----------|--------------------------------|--------------------|-------------|--------------|-------------------------------------|
| | $[m^2 \cdot g_{Cat}^{-1}]$ | | $[\mu mol \cdot g_{Cat}^{-1}]$ | | [%] | $[min^{-1}]$ | $[mol \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}]$ |
| Pt/HZSM5 | 384 | 186 | 307 | 257 | 5,1 | 18,36 | 6,31 |
| Pt/HBeta | 406 | 187 | 400 | 241 | 100 | 20,45 | 1,08 |
| Pt/HY | 629 | 84 | 644 | 387 | 67 | 18,36 | 6,22 |
| Pt/ Al_2O_3 | 188 | 181 | 292 | 0 | 0 | 18,18 | 6,62 |
| r^2 | $6,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,11 | $4,3 \cdot 10^{-6}$ | 0,34 | 0,59 | | |
| Error | 1,31 | 1,24 | 1,32 | 1,38 | 1,09 | | |
| F | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | 0,24 | $8,6 \cdot 10^{-6}$ | 0,52 | 1,40 | | |
| r^2 | $2,8 \cdot 10^{-4}$ | 0,13 | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,34 | 0,60 | | |
| Error | 3,16 | 2,95 | 3,16 | 3,46 | 2,66 | | |
| F | $5,6 \cdot 10^{-4}$ | 0,28 | $2,7 \cdot 10^{-3}$ | 0,48 | 1,52 | | |

Se observa que los valores más altos de r^2 , en ambos tipos de reacciones, corresponden a la correlación de los datos de actividad con la accesibilidad, la acidez Brønsted y la superficie externa.

El resultado del análisis tiene lógica, ya que se sabe que los centros ácidos tienen la capacidad de romper enlaces carbono-carbono, y si adicionalmente se tiene en cuenta que la accesibilidad está definida como la fracción de centros ácidos Brønsted accesibles por la molécula sonda, DTBPy, es evidente que la actividad en el hidrocrqueo es función del % de centros Brønsted accesibles por el PS.

Si bien los datos de accesibilidad y actividad presentan la mejor correlación, ésta no es buena, reflejado en valores alejados de la unidad. Es probable que la gran diferencia de tamaño existente entre la DTBPy y el PS afecte la relación entre estas variables. Como se mencionó previamente, la DTBPy accede a la red microporosa del Pt/HBeta y parcialmente a la del Pt/HY. Sin embargo, es improbable que lo mismo suceda con las moléculas de PS que reaccionan. Por lo tanto, los valores de accesibilidad del Pt/HBeta y del Pt/HY mostrados en la Tabla 4.12 están sobreestimados, mientras que la accesibilidad de DTBPy en el Pt/HZSM5 sí sería comparable con la del PS, ya que sólo mide la acidez de la superficie externa.

Para realizar una estimación más real de la accesibilidad del PS a los centros Brønsted de la superficie del catalizador, se debe tener en cuenta la fracción de la superficie de catalizador que, de acuerdo a la distribución de tamaño de poro, tendría un diámetro mayor que la de las moléculas de PS iniciales. La Figura 4.28 muestra la superficie de poro acumulada para cada catalizador basado en zeolita, en función del diámetro de poro. Sobre la misma figura se muestra el diámetro promedio de giro estimado para el PS.

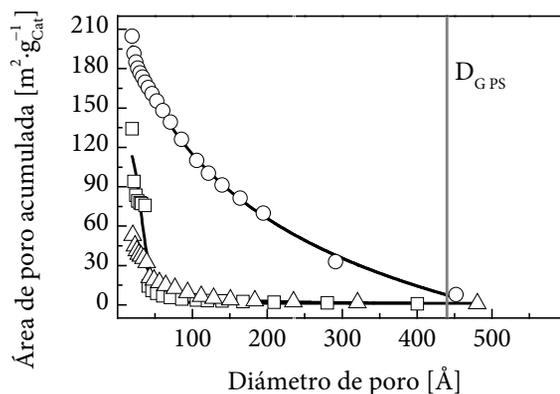


Figura 4.28. Superficie acumulada en función del diámetro de poro, obtenida de las isotermas de N_2 utilizando el método BJH. Clave: \square , Pt/HZSM5; \circ , Pt/HBeta; \triangle , Pt/HY

De la Figura 4.28 se determinó la superficie de catalizador accesible por parte del PS. Adicionalmente, suponiendo una distribución uniforme de los centros ácidos en los catalizadores, se estimó una concentración de sitios Brønsted accesibles, cuyos valores se presentan en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Centros ácidos Brønsted accesibles por el PS

| Catalizador | Superficie acumulada accesible | Centros Brønsted accesibles |
|-------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| | $[m^2 \cdot g_{Cat}^{-1}]$ | $[\mu mol_{Py} \cdot g_{Cat}^{-1}]$ |
| Pt/HZSM5 | 1,7 | 1,1 |
| Pt/HBeta | 7,5 | 4,5 |
| Pt/HY | 1,7 | 1,0 |

Realizando la regresión entre los centros Brønsted accesibles de la Tabla 4.12 y la cinética asociada a cada catalizador, se encuentra que esta característica del catalizador estimada guarda relación con la actividad del catalizador. Los ajustes de las regresiones lineales mejoran en cada caso: en las rupturas de fin de cadena, el r^2

pasa de 0,59 que se obtuvo con la accesibilidad de la DTBPy a 0,999; el error, por su parte, disminuye considerablemente hasta 0,034. En el caso de las rupturas aleatorias, el r^2 se incrementa hasta 0,998 y el error disminuye a 0,15.

La Figura 4.29 muestra las velocidades iniciales específicas por centro Brønsted accesible estimado. Se observa que las diferencias de actividad de los catalizadores, a pesar de que persisten, bajan considerablemente.

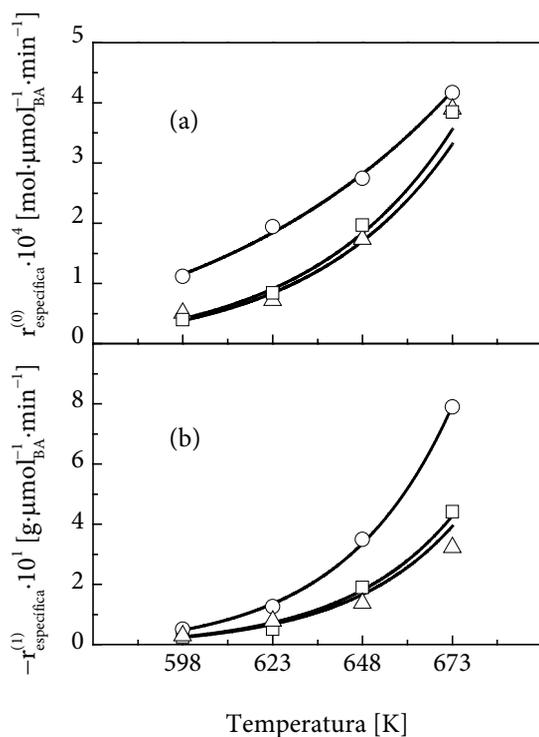


Figura 4.29. Velocidades iniciales específicas, por centro Brønsted accesible: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo de PS. Clave: □, Pt/HZSM5; ○, Pt/HBeta; △, Pt/HY; —, Modelo de distribución continua

Este hecho pone de manifiesto que las características más relevantes de los catalizadores de hidro craqueo de plásticos son inequívocamente la acidez y morfología de los materiales. A este respecto, la morfología del material debe ser tal que permita a macromoléculas acceder a los centros ácidos tipo Brønsted donde se promueven las reacciones de hidro craqueo.

4.2.4 Selectividad

Continuando con los mismos criterios con los que se discutió la selectividad de los productos de reacciones de hidro craqueo sin catalizador en la Sección 4.1.2, la Figura 4.30 muestra la evolución del rendimiento en masa de las fracciones de gasóleo, gasolina y gas con respecto a la conversión para cada catalizador. Aunque los rendimientos de las fracciones se encuentran en diferentes intervalos de conversión de PS para cada catalizador, se puede realizar un análisis general de las tendencias que presentan.

♻ Fracción Gas (C₁-C₄)

De la Figura 4.30 se observa que la fracción de gas se incrementa con la conversión, con diferencias muy marcadas entre los catalizadores. El orden de máximo rendimiento es el siguiente: Pt/HZSM5 > Pt/HBeta > Pt/HY > Pt/Al₂O₃. Profundizando en la composición de la fracción, la Figura 4.3 muestra los rendimientos individuales discriminados según el número de carbonos, mientras que la Figura 4.32 lo hace según el tipo de hidrocarburo. Combinando los dos criterios, se observa que la composición de esta fracción consta de parafinas e isoparafinas, con trazas de olefinas, de cuatro y tres carbonos principalmente. En cuanto al número de carbonos, se observan pequeñas fracciones de etano y metano.

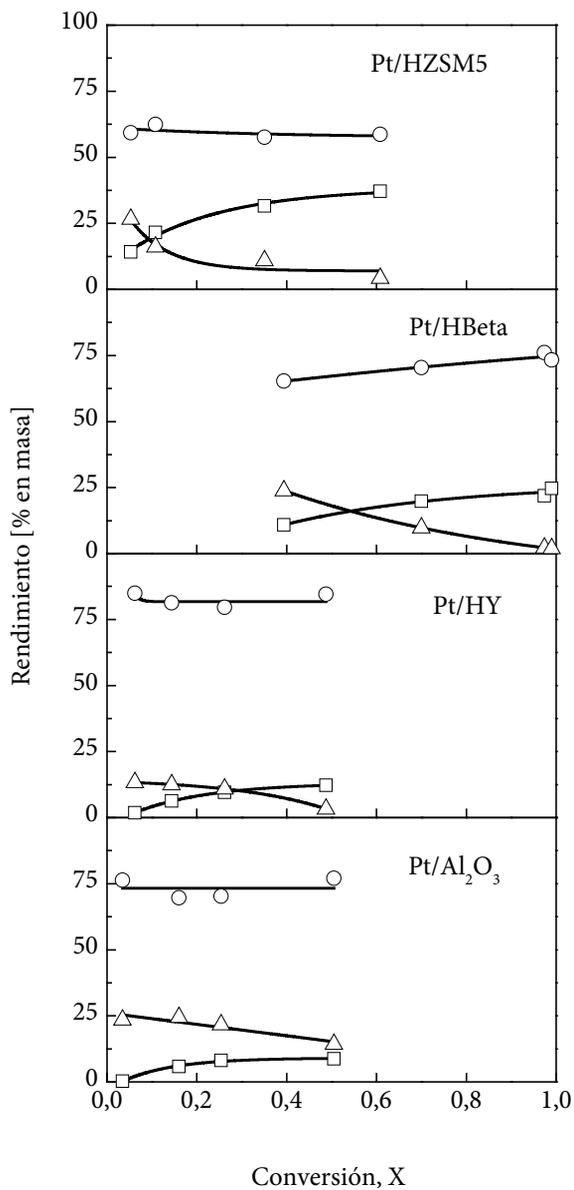


Figura 4.30. Rendimiento de las fracciones de producto: □, Gas; ○, Gasolina; △, Gasóleo, en función de la conversión durante el hidrocrqueo catalítico de PS. 5% PS en decalina, 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min

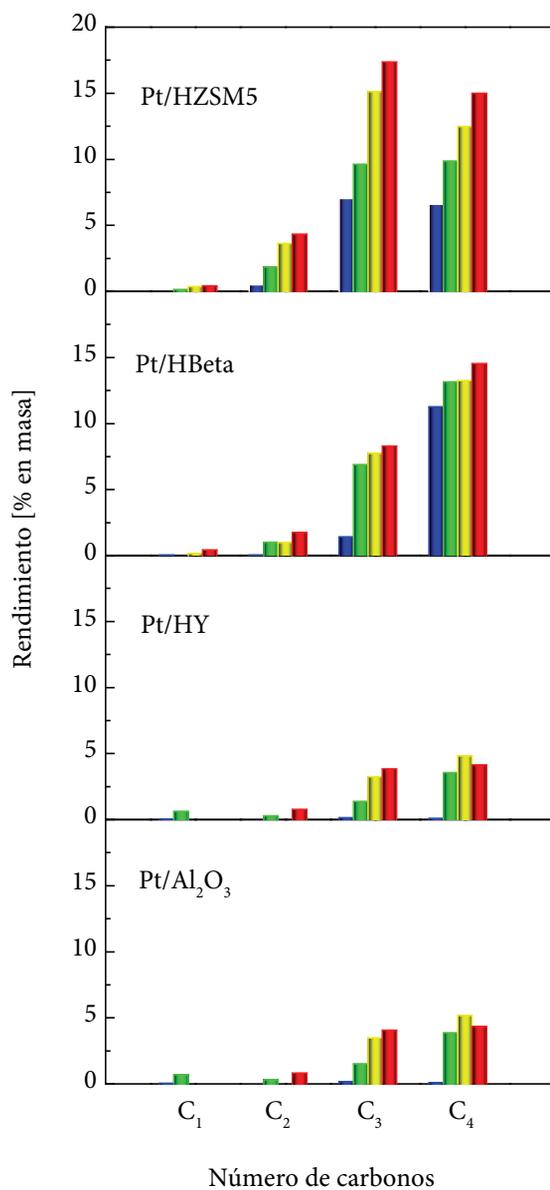


Figura 4.31. Rendimientos de los productos de la fracción gas según número de carbonos, durante el hidro craqueo catalítico. 5% PS en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}} \cdot \text{L}^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

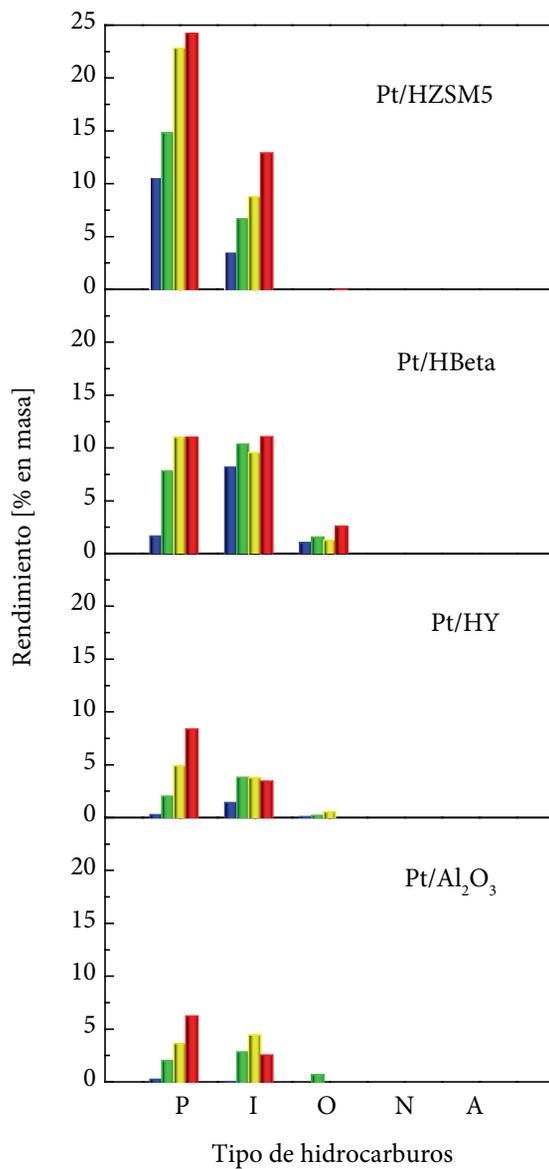


Figura 4.32. Rendimientos de los productos de la fracción gas según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5% PS en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{L}^{-1}$ ($230 \mu\text{m}$), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

De acuerdo con el mecanismo planteado en la Sección 3.2, y específicamente el esquema de la Figura 3.13, los gases no son producidos directamente por la degradación del PS, sino que son producto de transformaciones subsecuentes de los oligómeros y especialmente de los monómeros y sus derivados.

Fracción Gasolina (C₅-C₁₁)

En la 4.30 se observa que la fracción mayoritaria en todos los casos es la gasolina. Ésta se mantiene estable a medida que se incrementa la conversión y alcanza los siguientes rendimientos: Pt/HY, 83 % > Pt/Al₂O₃, 75 % > Pt/HBeta, 73 % > Pt/HZSM5, 60 %. Esta fracción comprende los compuestos obtenidos por la ruptura de fin de cadena de unidades monoméricas de los radicales de PS, junto a productos de un hidro craqueo secundario de la fracción de gasóleo..

En la Figura 4.33 se presentan los rendimientos de los hidrocarburos, según el número de átomos de carbono, de la fracción gasolina. Se puede diferenciar entre el comportamiento del Pt/Al₂O₃ con respecto al grupo de catalizadores basado en zeolitas. Sobre el Pt/Al₂O₃ predominan los compuestos C₈ seguidos por los C₇, C₆ y C₉ y, en muy baja proporción, los C₅, mientras que en los catalizadores zeolíticos, los compuestos C₅ a C₇ ganan protagonismo en detrimento de los C₉ y especialmente de los C₈. Por otra parte, la Figura 4.34 muestra la distribución de los rendimientos, según el tipo de hidrocarburos. Se observa en todos los casos una mezcla entre compuestos aromáticos y naftenos, con muy bajos rendimientos de olefinas, parafinas e isoparafinas.

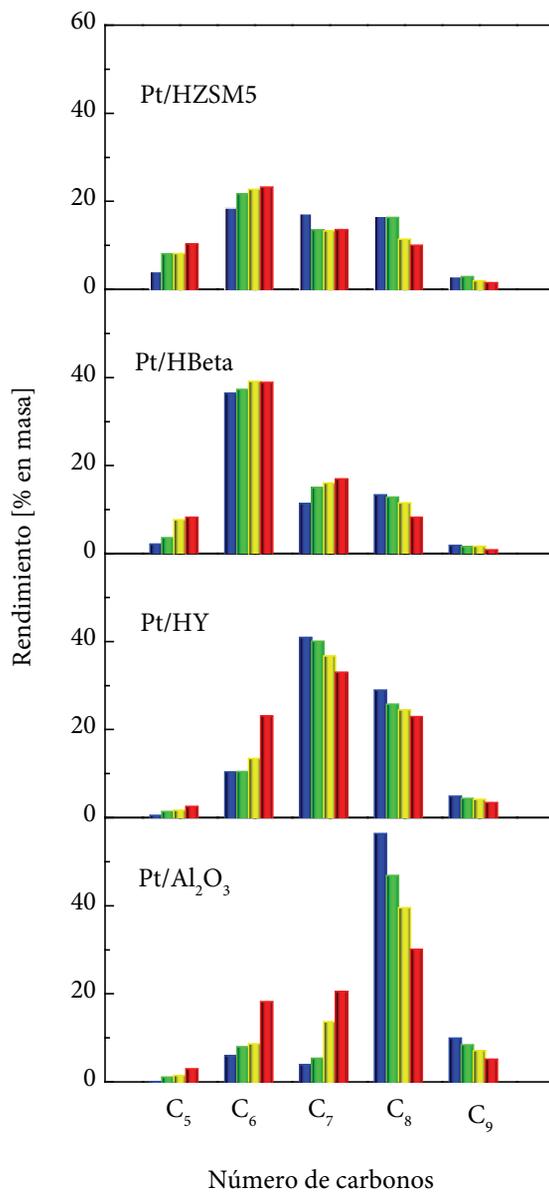


Figura 4.33. Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según número de carbonos durante el hidrocrqueo catalítico. 5% PS en decalina, 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

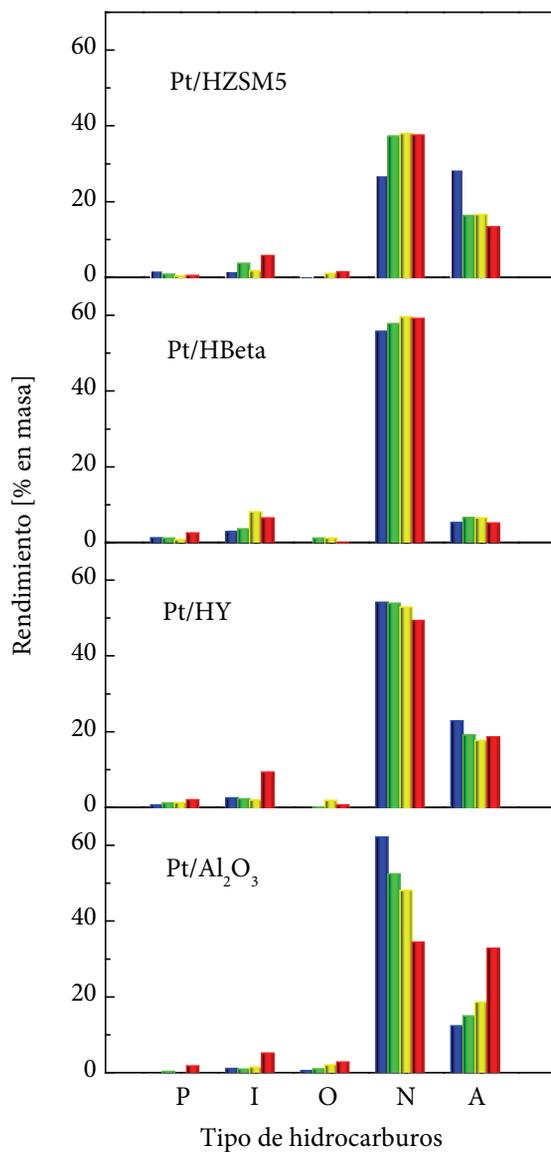


Figura 4.34. Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5% PS en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ ($230 \mu\text{m}$), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

Se puede ver que en los catalizadores Pt/HY y Pt/Al₂O₃ la fracción de aromáticos se incrementa y la de los naftenos decrece con la temperatura de operación, diferenciándolos del Pt/HZSM5 y el Pt/HBeta, donde este comportamiento es decreciente para los aromáticos y ligeramente creciente para los naftenos.

Fracción Gasóleo (C₁₂-C₂₀)

De la Figura 4.30 se observa que esta fracción decrece con el aumento de la conversión y a sus respectivas máximas conversiones el rendimiento de la fracción presenta el siguiente orden: Pt/Al₂O₃ > Pt/HZSM5 > Pt/HY > Pt/HBeta. Hay que matizar que hay un comportamiento similar en los catalizadores basados en zeolitas, que producen una disminución más acusada de esta fracción hasta alcanzar rendimientos inferiores al 4 %, frente al catalizador Pt/Al₂O₃, donde la fracción es bastante mayor, 14 %.

Esta fracción está compuesta por dímeros y trímeros y sólo se mantiene en el caso de Pt/Al₂O₃. Sobre los catalizadores zeolíticos se observa que, aunque se producen a bajas conversiones, con el avance de la reacción estos dímeros y trímeros se transforman en compuestos de menor peso molecular.

Reacciones Secundarias

Analizando los resultados de selectividad, se ve que hay diferencias muy significativas entre el proceso térmico y catalítico; y dentro de éste último, entre cada uno de los catalizadores del estudio.

Comparando el proceso térmico con el catalítico, se observa que los productos del proceso térmico se componen de hidrocarburos aromáticos obtenidos mediante las reacciones de fin de cadena, sin apenas reacciones secundarias, a excepción de la hidrogenación de los grupos alquilo; por el contrario, en el proceso catalítico, dependiendo del catalizador usado, se producen reacciones subsecuentes al hidro craqueo de PS, que transforman parcialmente los compuestos aromáticos, produciendo una mayor distribución de productos.

De forma general, en el caso específico del PS, las reacciones de transformación de aromáticos sobre catalizadores bifuncionales siguen el mecanismo expuesto en la Figura 2.13, y que comprende las siguientes reacciones: hidrogenación–deshidrogenación, desproporcionación, isomerización, apertura de anillo, y craqueo secundario, aunque para efectos prácticos se puede hablar de una función de hidrogenación–deshidrogenación y otra de ruptura de anillo. La promoción de cada tipo de reacción está determinada por las características de los catalizadores.

Con respecto a la función de hidrogenación, en la Figura 4.35 se muestra el rendimiento de este tipo de reacciones para los diferentes catalizadores en el intervalo de temperatura de estudio, calculada en términos de la desaparición de aromáticos, ya que todos los productos primarios de degradación de PS son de este tipo de hidrocarburo, y las reacciones de ruptura de anillo involucran la hidrogenación–deshidrogenación en su mecanismo de reacción [245].

De la Figura 2.13 se observa que el catalizador Pt/HBeta presenta la mayor selectividad a reacciones de hidrogenación en todo el rango de temperatura, y este tipo de reacciones se ven ligeramente favorecidas con el incremento de esta

variable. Por su parte, el Pt/HZSM5 presenta peor comportamiento a bajas temperaturas, pero el rendimiento presenta un gran incremento a temperaturas más altas. Al contrario, sobre Pt/HY y Pt/Al₂O₃ la conversión de aromáticos es mayor cuanto menor es la temperatura de operación dentro del intervalo de estudio.

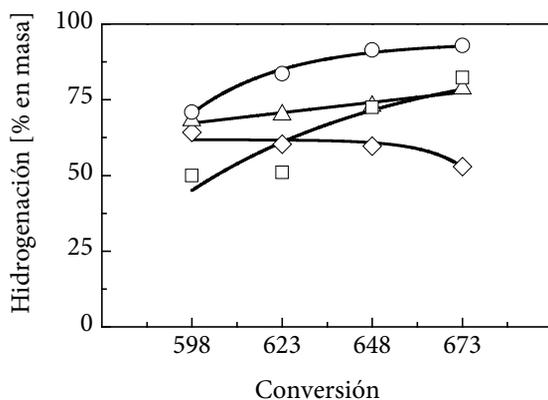


Figura 4.35. Rendimientos de las reacciones secundarias de hidrogenación en el hidrocrackeo de PS. Clave: □, Pt/HZSM5; ○, Pt/HBeta; △, Pt/HY; ◇, Pt/Al₂O₃

El Pt/Al₂O₃ es un catalizador bifuncional con centros ácidos tipo Lewis y centros metálicos, distribuidos en una red mesoporosa con diámetro promedio de poro de 8,7 nm, que garantiza ausencia de resistencias internas en el transporte de masa durante la transformación de los productos aromáticos. Sobre este catalizador predominan las reacciones de hidrogenación–deshidrogenación de compuestos aromáticos, promovidas por los centros metálicos, y en menor medida reacciones de desalquilación, sobre centros ácidos Lewis [246].

Aunque las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo principalmente en los centros metálicos, en este caso las diferencias se deben probablemente a otras características de los catalizadores, tales como la acidez y el tamaño de poro.

Con respecto a la función de hidrocrqueo, esta vez referida a las reacciones secundarias que ocurren tras la degradación del PS, evidentemente se trata de reacciones de apertura de anillos aromáticos. Esta función se ha calculado en términos de los productos que no son ni aromáticos ni nafténicos. Se trata de los hidrocarburos tipo parafinas, olefinas e isoparafinas que se producen en la reacciones de apertura de anillo [247,248]. La Figura 4.36 muestra la evolución del rendimiento de las reacciones de apertura de anillo con la temperatura, para cada uno de los catalizadores.

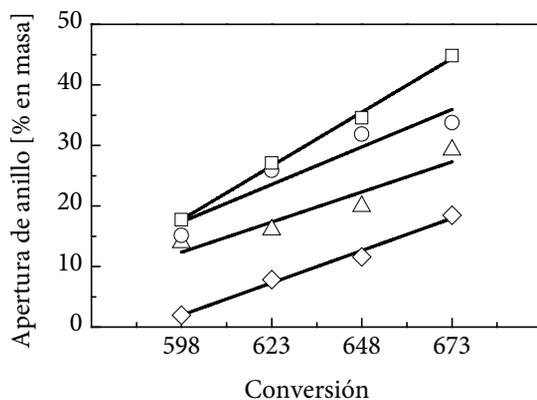


Figura 4.36. Rendimientos de las reacciones secundarias de apertura de anillo en el hidrocrqueo de PS. Clave: □, Pt/HZSM5; ○, Pt/HBeta; △, Pt/HY; ◇, Pt/Al₂O₃

Se observa de forma general que los catalizadores soportados en zeolitas promueven mejor las reacciones de apertura de anillo, ya que los rendimientos de

los productos asociados a este tipo de reacciones son más altos en comparación con los obtenidos sobre el Pt/Al₂O₃. Al comparar los catalizadores zeolíticos entre sí, se ve que siguen el siguiente orden en cuanto a mayor promoción de las reacciones de apertura de anillo: Pt/HZSM5 > Pt/HBeta > Pt/HY.

Las reacciones de ruptura de anillo son catalizadas conjuntamente por centros ácidos Brønsted y centros metálicos [248]. Dado que los centros metálicos son similares en cuanto a concentración de Pt y tamaño de los cristales en los cuatro catalizadores de este estudio, las diferencias observadas en la función de apertura de anillo está determinada principalmente por los centros ácidos tipo Brønsted. Por esta razón los catalizadores basados en zeolitas responden mejor a esta función que el catalizador basado en alúmina que carece de este tipo de centros ácidos.

Comparando la selectividad de la función de apertura de anillo en los catalizadores soportados sobre zeolita, se observa que su comportamiento no obedece a la concentración de centros Brønsted. De hecho, la mejor actividad de esta función se presenta en el catalizador con menor acidez de este tipo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los catalizadores están soportados sobre diferente tipo de zeolita, luego es posible que exista otra característica en ellos que juega un papel relevante en este tipo de reacciones. Gutiérrez-Lorenzo [245] sugiere que se trata del tamaño de poro de la zona microporosa de los soportes. Cuanto menor es el tamaño de poro, mayor selectividad de forma y mayor actividad en las reacciones de apertura de anillo, lo cual permite explicar satisfactoriamente los resultados obtenidos.

4.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se han preparado y caracterizado los catalizadores bifuncionales Pt/HBeta, Pt/HZSM5, Pt/HY y Pt/Al₂O₃, y se ha estudiado su comportamiento cinético en el hidro craqueo de PS bajo las condiciones optimizadas en el Capítulo 3. Los resultados se han comparado entre sí y con los del proceso térmico y se ha establecido el papel de los centros activos y de las características propias de cada catalizador en la reacción.

Los catalizadores Pt/HZSM5, Pt/HY y Pt/Al₂O₃ presentan un comportamiento similar al del proceso térmico, lo cual es un indicativo de que sus centros activos no están contribuyendo de forma significativa al proceso de degradación del PS. Por otro lado, el catalizador Pt/HBeta presenta velocidades iniciales másicas y molares superiores, que demuestran que ciertos centros activos de este material pueden catalizar el proceso de degradación.

Un sencillo análisis de regresión entre el comportamiento cinético y las características de los catalizadores atribuye las diferencias en actividad a las siguientes características del catalizador: superficie externa, acidez Brønsted y accesibilidad de DTBPy. Adicionalmente, estos resultados demuestran la importancia de los centros Brønsted en el mecanismo de hidro craqueo.

La accesibilidad a los centros Brønsted, medida por la DTBPy, combina las características de superficie externa y acidez Brønsted; por tanto, realmente, ésta es la propiedad de los catalizadores que más influye en el proceso. Las velocidades iniciales específicas por centro Brønsted accesible, calculadas con los resultados FTIR de la DTBPy, están sobreestimadas para el Pt/HBeta y el Pt/HY, ya que esta

molécula accede completamente a la red microporosa en las zeolitas HBeta, y parcialmente en las HY, lo que es improbable por parte del PS, dadas las restricciones estéricas mostradas en la transferencia de masa en el Capítulo 3.

Si bien no todos los catalizadores estudiados participan significativamente en la degradación del PS, la selectividad de los productos muestra que en todos los casos se promueven las reacciones de transformación de aromáticos que se han propuesto en el mecanismo de hidrocraqueo.

CAPÍTULO 5

CATALIZADORES DE ALTA SUPERFICIE EXTERNA

5 CATALIZADORES DE ALTA SUPERFICIE EXTERNA

Como se ha concluido en el Capítulo 3, para un sistema en tres fases, en las etapas transferencia de masa, gas-líquido y líquido-sólido, las limitaciones pueden ser minimizadas trabajando bajo ciertas condiciones de operación y a bajas concentraciones de polímero disuelto. Sin embargo, la etapa de difusión interna es más compleja, ya que en la difusión efectiva influye también el tamaño de los poros y de las moléculas de PS. La comparación de actividad de los catalizadores estudiados en el Capítulo 4 evidencia que la reacción ocurre solamente sobre la superficie externa del catalizador, que es accesible a las moléculas de polímero.

Con el propósito de mejorar la actividad catalítica, reduciendo las resistencias de transporte de masa internas, se han planteado algunas alternativas que permiten la aplicación de catalizadores en procesos con reactivos de mayor tamaño molecular, como son las zeolitas mesoporosas, las nanocristalinas y las deslaminadas [249].

Los materiales mesoporosos se caracterizan por tener un sistema periódico de poros con una distribución muy estrecha [250-252]. El diámetro de poro se puede controlar en un amplio rango, entre 1,5 y 10 nm, dando como resultado materiales con un área superficial superior a $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y un volumen de poro mayor de $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Esta estrategia ha permitido el desarrollo de materiales como el MCM-41 [251,252], el MCM-48 [252,253], el MCM-50 [254] o el SBA-15 [255], entre muchos otros. La adición del Al en la red silíceas de estos materiales produce una disminución del ordenamiento de la estructura mesoporosa [256]. Sin embargo, su presencia permite obtener propiedades ácidas, tanto Brønsted como Lewis, siendo la distribución de fuerza ácida similar a la de las sílice-alúminas amorfas y muy inferior a la de las zeolitas [257].

Otra forma de aumentar la accesibilidad de reactivos más voluminosos a los centros activos de las zeolitas consiste en la reducción de su tamaño de cristal, con lo que se aumenta el área superficial expuesta y la accesibilidad a los centros activos del sólido. De esta manera se obtienen materiales nanocristalinos, con tamaño de cristal inferior a 100 nm, que aplicados en procesos catalíticos y de adsorción disminuirían la resistencia a las transferencias de masa y calor en los reactores [258-263].

Finalmente, en el Instituto de Tecnología Química de Valencia, se ha desarrollado un nuevo tipo de materiales que involucra la preparación de materiales zeolíticos laminares “precursores” que se expanden y deslaminan [264]. De este modo, se pueden obtener estructuras con elevada superficie externa, formadas por láminas individuales cristalinas de naturaleza zeolítica que se disponen a modo de “castillo de naipes”. Así, todos los centros potencialmente activos para la catálisis son accesibles, y no poseen las restricciones del tamaño de poro existentes en las zeolitas.

Algunos materiales mesoporosos ya han sido probados a nivel de laboratorio, y se han obtenido muy buenos resultados para el craqueo de plásticos

vírgenes [80]. La menor acidez que presentan en comparación con las zeolitas provoca que sean menos activos que éstas en los casos en los que la naturaleza del polímero a degradar hace necesaria una fuerte acidez (por ejemplo, plásticos residuales que han sufrido reacciones de entrecruzamiento de las cadenas). Así, Serrano y cols. [93] compararon la actividad catalítica de las zeolitas ZSM5 y Beta en el craqueo catalítico de un residuo plástico real con la actividad de los materiales mesoporosos Al-MCM-41 y Al-SBA-15. Aunque los cuatro catalizadores estudiados eran muy activos en la degradación de polietileno virgen, sólo las zeolitas eran capaces de degradar el residuo real, obteniendo resultados similares a los del craqueo térmico cuando se llevan a cabo las reacciones sobre los materiales mesoporosos. Este hecho fue atribuido a la fortaleza ácida media que presentan los materiales mesoporosos y que no parece ser suficiente para craquear algunos tipos de residuos plásticos.

En lo referente a las zeolitas nanocristalinas, se han sintetizado sólidos con diferentes morfologías, como las zeolitas nanocristalinas HZSM5, HY y HBeta [74,119,265-268], que han sido estudiadas con éxito para el craqueo de polietileno tanto virgen como reciclado.

Finalmente, se han sintetizado las zeolitas deslaminadas ITQ-2 [264,269] e ITQ-6 [264,270] utilizando como precursores laminares las zeolitas MCM-22 y Ferrierita. Estos sólidos deslaminados, aunque no se han estudiado en la degradación de plásticos, sí han mostrado resultados promisorios en el hidrocaqueo de cadenas largas de alcanos [271,272] y en la hidrogenación de compuestos aromáticos de VGO [273].

El presente capítulo tiene como objetivo el estudio de soportes de alta superficie externa, obtenidos mediante las estrategias que se han planteado previamente. En una primera instancia se han descartado los sólidos mesoporosos, ya que los estudios realizados y reportados en la bibliografía sugieren que presentan dificultades en la degradación de plásticos reciclados. Por tanto, se tomará en cuenta para el estudio las estrategias de zeolitas nanocristalinas y las deslaminadas.

5.1 CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITAS NANOCRISTALINAS

Existen diferentes alternativas para la producción de zeolitas nanocristalinas, como son: los tratamientos de desilicación con NaOH [274], la síntesis de zeolitas nanocristalinas a partir de disoluciones sobresaturadas [275,276], los tratamientos con vapor de precursores nanozeolíticos que son protegidos previamente con surfactantes catiónicos para obtener nanocristales de menos de 30 nm [277], la síntesis de nanocristales de 30–60 nm a baja temperatura y presión atmosférica y la síntesis de zeolitas jerárquicas [278,279].

De todos ellos, las zeolitas jerárquicas sintetizadas mediante cristalización de núcleos silanizados presentan grandes ventajas frente a otros métodos de síntesis, como son: los altos rendimientos en la síntesis, que favorecen la economía del proceso, la reproducibilidad del proceso, la facilidad de separación de las zeolitas de su medio de síntesis, la incorporación del Al para generar acidez en los sólidos y la alta superficie externa final del producto [279].

Las ventajas expuestas radican en un nuevo método de síntesis que separa los fenómenos de cristalización y condensación de las unidades primarias, en

cristales de gran tamaño sin que se pierda la superficie externa del material. El método consta de tres etapas: precristalización, silanización y cristalización.

En la precristalización se forman las unidades primarias a partir de un gel de síntesis homogéneo; posteriormente, en la silanización se llevan a cabo reacciones de un agente silanizante con los grupos hidroxilo superficiales de las partículas primarias, dando lugar a partículas parcialmente silanizadas. Finalmente, en la cristalización las unidades silanizadas se aglomeran entre sí, pero sólo por las zonas no impedidas estéricamente, por lo que, no hay fusión de las partículas primarias, dándole a este tipo de sólidos unas características muy especiales que le vendrían bien a procesos con macromoléculas, como son los plásticos.

El procedimiento en cuestión ha sido desarrollado por Rodríguez Muñoz [279], para zeolitas tipo ZSM5 y Beta. Sin embargo, se obtuvieron mejores resultados en el craqueo de poliolefinas con la zeolita jerárquica tipo HZSM5, razón por la cual ha sido seleccionada para este apartado de la tesis.

5.1.1 Síntesis de h-HZSM5

La síntesis de la zeolita jerárquica h-HZSM5 se realizó siguiendo las instrucciones de Rodríguez y cols. [279], donde inicialmente se prepara un gel precursor utilizando como fuente de silicio el tetraetilortosilicato (TEOS), como fuente de aluminio el isopropóxido de aluminio (IPA), como agente director de la estructura el hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), y agua. La relación inicial molar del gel de partida es la siguiente: Al_2O_3 : 1; SiO_2 : 60; TPAOH: 11; y H_2O : 1500.

A continuación, se deja envejecer el gel obtenido a 363 K de temperatura y a presión atmosférica en un matraz de fondo redondo con agitación y reflujo durante 20 horas. De este modo, se generan núcleos parcialmente cristalinos de zeolita ZSM5.

Posteriormente, se adiciona el agente silanzante en una proporción del 5 % molar referida al contenido de fuente de silicio en el medio de síntesis (TEOS). Se utilizó como agente silanzante el fenilaminopropiltrimetoxisilano.

Los núcleos silanzados de zeolita ZSM5 obtenidos se cristalizaron a presión autógena en autoclave de teflón, a una temperatura de 443 K y manteniendo las condiciones durante 5 días.

El producto obtenido se separó de las aguas madres de cristalización mediante centrifugado a 11000 rpm durante 30 min, se lavó con agua desionizada, se secó a 383 K durante una noche y se calcinó a 923 K durante 5 h utilizando una rampa de calefacción de 1,8 K/min.

5.1.2 Preparación de los Catalizadores Bifuncionales

Para el estudio de actividad de la zeolita jerárquica sintetizada h-HZSM5 en el proceso de hidrocraqueo de PS, se requiere de la incorporación del Pt a su superficie. Por lo tanto, se preparó el catalizador bifuncional Pt/h-HZSM5 por intercambio iónico mediante el procedimiento descrito en la Sección 4.2.1.1 y se activó por calcinación y reducción de acuerdo con los procedimientos descritos en las Secciones 4.2.1.2 y 4.2.1.3.

La zeolita HZSM5 comercial descrita en la Tabla 2.4, y su respectivo catalizador bifuncional Pt/HZSM5 estudiado en la Sección 4.2 se ha usado como referencia para la caracterización y medida de actividad del catalizador de alta superficie externa Pt/h-HZSM5.

5.1.3 Caracterización de los Catalizadores

5.1.3.1 Propiedades texturales y morfológicas

En la Figura 5.1 se muestran los espectros de DRX de la zeolita jerárquica sintetizada (h-HZSM5) en comparación con la zeolita comercial HZSM5, con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50. La posición de los picos de los espectros coincide en ambos casos, y a su vez corresponden a los característicos para esta estructura [280]. Sin embargo, la intensidad de los picos de la h-HZSM5 es menor que la observada en la HZSM5. Las diferencias en la intensidad ponen de manifiesto una significativa diferencia en cristalinidad de las dos zeolitas, lo cual probablemente está relacionado con la diferencia en tamaños de cristal entre estas dos muestras.

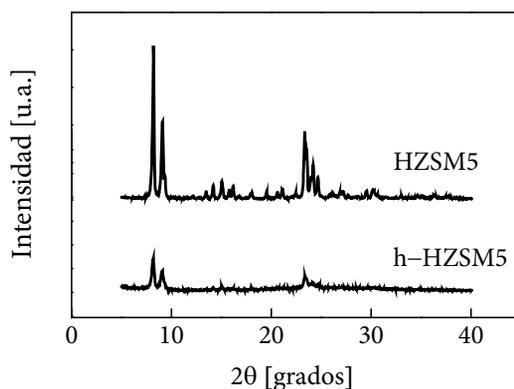


Figura 5.1. Espectros de XRD de zeolitas HZSM5 y h-HZSM5

La diferencia en los tamaños de cristal se puede observar mediante las imágenes SEM de la Figura 5.2. En el lado izquierdo, se presenta la HZSM5 con tamaño de cristal grande, entre 500 y 900 nm, mientras que en el lado derecho se observa la morfología de la h-HZSM5, formada por pequeñas nanounidades unidas entre sí por la silanización, que dan lugar a partículas globulares aglomeradas de mayor tamaño, entre 500 y 700 nm.

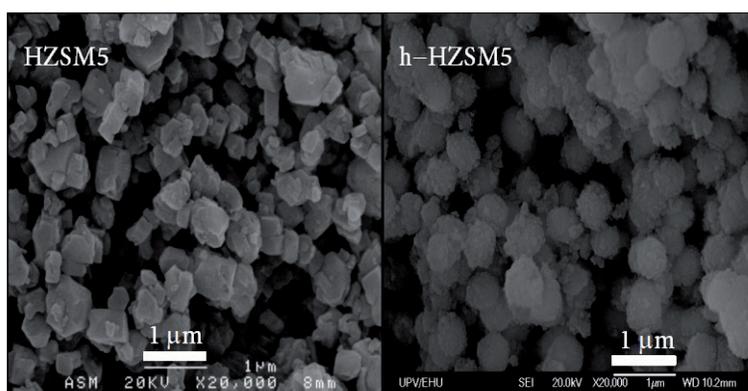


Figura 5.2. Imágenes SEM de las zeolitas HZSM5 y h-HZSM5

Con respecto a las propiedades texturales, en la Figura 5.3 se presentan las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los catalizadores bifuncionales Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5. Previamente, se había descrito la isoterma de la Pt/HZSM5 como tipo I con histéresis H3 propia de materiales microporosos; pero en el caso de la estructura jerárquica del Pt/h-HZSM5, la curva cambia notablemente dando lugar a una isoterma mixta que refleja los efectos de la adsorción tanto en la microporosidad de los nanocristales como en los espacios de mayor tamaño o mesoporos, entre cristales. El tratamiento de los datos de las isothermas de adsorción da lugar a los resultados de propiedades texturales que se presentan en la Tabla 5.1.

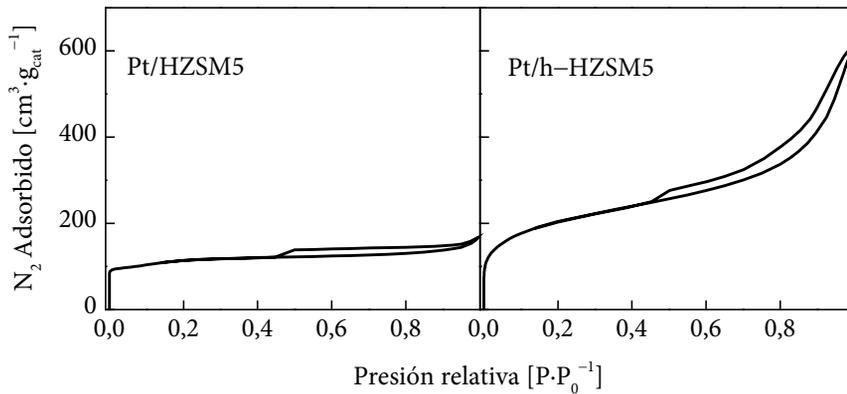


Figura 5.3. Isothermas de adsorción de N₂ de Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los catalizadores basados en HZSM5

| Catalizador | S _{BET} [m ² ·g ⁻¹] | S _{microporos} [m ² ·g ⁻¹] | S _{externa} [m ² ·g ⁻¹] | V _{total} [cm ³ ·g ⁻¹] | V _{microporos} [cm ³ ·g ⁻¹] | d _{mesoporos} [nm] | d _{microporos} [nm] |
|-------------|--|---|--|---|--|--------------------------------|---------------------------------|
| Pt/HZSM5 | 384 | 198 | 186 | 0,24 | 0,09 | 3,88 | 0,48 |
| Pt/h-HZSM5 | 718 | 121 | 597 | 0,24 | 0,05 | 6,69 | 0,46 |

Comparando las características texturales de las zeolitas HZSM5 se observa que la zeolita jerárquica presenta una superficie BET muy superior, con un incremento en el área BET de esta zeolita del 87 % respecto al área de la zeolita comercial de referencia. Este incremento, desde luego, tiene relación con un decremento de la superficie microporosa para dar lugar a un incremento en la mesoporosa; la zeolita jerárquica presenta una superficie mesoporosa que representa el 83 % de la BET mientras que en la comercial es del 48 %.

Con respecto al tamaño promedio de poro, la Figura 5.4 muestra la distribución de tamaño de poros de los catalizadores Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5. Se observa que el PT/h-HZSM5 presenta una distribución más amplia de tamaño de mesoporo, que va desde los 2 hasta los 30 nm y que da como resultado un tamaño

promedio de 6,69 nm, lo cual representa un aumento de un 72 % respecto del que presenta el Pt/HZSM5.

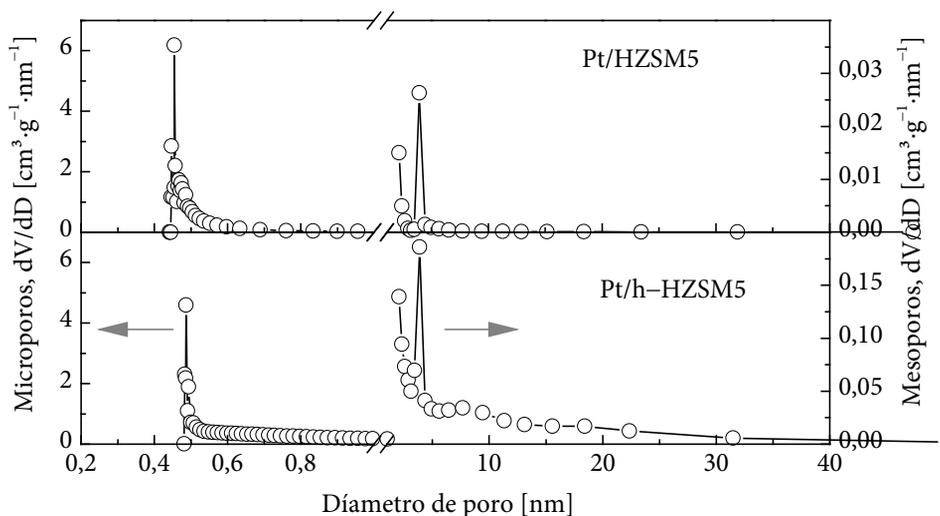


Figura 5.4. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores Pt/h-HZSM5 y Pt/HZSM5

5.1.3.2 Caracterización de la acidez

La Figura 5.5 muestra las curvas de los ensayos de desorción de NH_3 a temperatura programada y la distribución de fuerza ácida, para los dos catalizadores Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5, calcinados y reducidos. La síntesis de la h-HZSM5 jerárquica da como resultado una pérdida de acidez total y, sobre todo, de acidez fuerte. Con los valores calculados mediante esta técnica, y presentados en la Tabla 5.2, se determina que la pérdida de acidez corresponde a un 9 %, de la cual un 57 % corresponde a la pérdida de acidez fuerte.

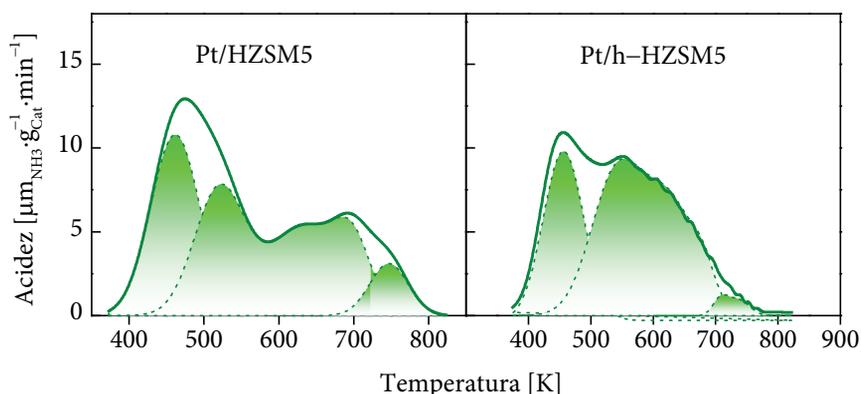


Figura 5.5. TPD de NH_3 de catalizadores de Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5

Tabla 5.2 Valores de acidez determinados por TPD de amoníaco

| Catalizador | Total | Débil | Media | Fuerte |
|-------------|-------|-------|-------|--------|
| | | | | |
| Pt/HZSM5 | 307 | 100 | 185 | 22 |
| Pt/h-HZSM5 | 279 | 91 | 180 | 8 |

Por otro lado, la densidad de centros ácidos decrece desde los $0,80 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{m}^{-2}$ en el Pt/HZSM5 hasta los $0,39 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{m}^{-2}$ en el Pt/h-HZSM5. Las diferencias en las propiedades ácidas de los dos catalizadores tienen relación con la morfología y la composición química que presenta cada una de la zeolitas.

En la Figura 5.6 se presentan los espectros de piridina adsorbida sobre los dos catalizadores Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5. Integrando los picos a 1455 cm^{-1} y 1545 cm^{-1} para la acidez Lewis y Brønsted, se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 5.3.

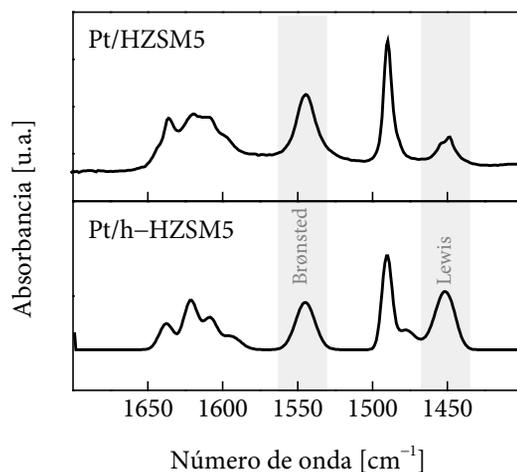


Figura 5.6. Espectros FTIR de piridina adsorbida a 423 K sobre catalizadores Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5

Tabla 5.3. Valores de acidez determinados por FTIR de piridina adsorbida a 423 K

| Catalizador | Total | Brønsted | Lewis | B/L |
|-------------|--|----------|-------|-----|
| | [$\mu\text{mol}_{\text{Piridina}} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$] | | | |
| Pt/HZSM5 | 366 | 257 | 109 | 2,4 |
| Pt/h-HZSM5 | 267 | 134 | 133 | 1,0 |

En primer lugar, se observa que la acidez total medida por FTIR de piridina es similar a los valores obtenidos con TPD de NH_3 , lo que pone de manifiesto la total accesibilidad de las dos moléculas sonda. Como segunda medida, en lo referente al tipo de acidez, se observa que el catalizador soportado sobre la zeolita jerárquica, Pt/h-HZSM5, presenta una pérdida considerable de acidez Brønsted correspondiente a un 43 % en comparación con la presente en el Pt/HZSM5; la misma comparación en cuanto a la acidez Lewis da como resultado una ganancia de este tipo de acidez del 22 %.

Los cambios observados en el tipo de acidez al comparar estos dos catalizadores guardan relación con lo observado en el estudio de fuerza ácida, y tienen que ver con la diferente morfología que muestra cada uno de los soportes. Generalizando, se puede afirmar que las zeolitas jerárquicas que mantienen una relación similar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que las zeolitas microporosas, presentan una ligera pérdida de acidez, sobre todo en acidez fuerte y/o de tipo Brønsted, asociada a una menor microporosidad y, por tanto, a menor aluminio de red. Por el contrario, la acidez débil y media, y también la tipo Lewis, se mantiene o, en el caso de la tipo Lewis, presenta un ligero incremento, probablemente por mayor presencia de aluminio extrared sobre la superficie incrementada de esta zeolita.

Finalmente, para completar la caracterización ácida de los catalizadores de Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5, en la Figura 5.7 se presentan los espectros de FTIR de la molécula sonda DTBPy adsorbida sobre los centros ácidos de los dos catalizadores. Comparando los dos espectros, se observa que la zeolita jerárquica muestra mayor interacción entre los centros ácidos y la molécula sonda, dada la intensidad del pico en 3370 cm^{-1} , que no es perceptible bajo las mismas condiciones en el catalizador Pt/HZSM5.

En términos cuantitativos, los resultados de accesibilidad de la DTBPy a los catalizadores se presentan en la Tabla 5.4. Se observa que el cambio en la morfología de zeolita hacia un sistema jerárquico imprime a las zeolitas HZSM5 de una mayor accesibilidad por parte de moléculas de mayor tamaño; los resultados sugieren un incremento del 5 al 36 %.

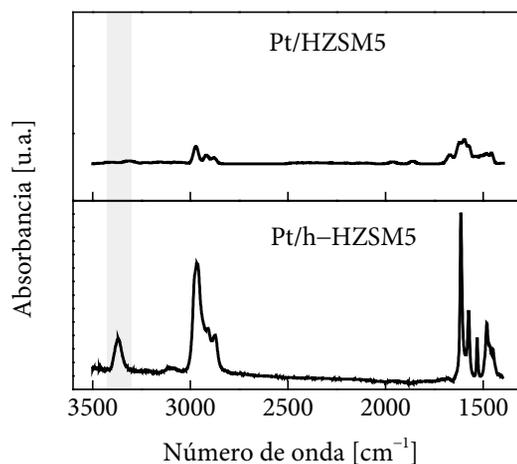


Figura 5.7. Espectros FTIR de DTBPY adsorbida sobre Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5

Tabla 5.4.

Accesibilidad a centros ácidos determinados por FTIR de DTBPY a 423 K

| Catalizador | S_{DTBPY} Teórica | S_{DTBPY} Experimental | A_{DTBPY} [%] |
|-------------|---------------------|--------------------------|-----------------|
| Pt/HZSM5 | 53,9 | 2,8 | 5,1 |
| Pt/h-HZSM5 | 27,9 | 10,0 | 35,9 |

5.1.3.3 Contenido metálico y dispersión

Como primera medida, se determinó experimentalmente el contenido de platino en los catalizadores soportados sobre zeolita HZSM5 y h-HZSM5 mediante ICP-OES. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.5, donde se observan valores muy similares entre los dos catalizadores; asimismo, en comparación con el contenido teórico del 0,5 % de Pt, se estima una desviación del 10 % en Pt/HZSM5 y del 12 % en el Pt/h-HZSM5.

Tabla 5.5. Contenido de platino, dispersión y tamaño de partícula de los catalizadores

| Catalizador | ICP-OES | Quimisorción | | | TEM | |
|-------------|----------------|---|------------------------|---|--|--------------------------|
| | Pt [% masa] | H ₂ , ads [μmol·g ⁻¹] | D _{Pt} [%] | d _p (Pt) _{Quim} [nm] | d _p (Pt) _{TEM} [nm] | σ _{TEM} [nm] |
| Pt/HZSM5 | 0,45 | 4,2 | 36,3 | 3,1 | 3,0 | 1,3 |
| Pt/h-HZSM5 | 0,44 | 1,9 | 17 | 6,0 | 6,6 | 2,0 |

De los ensayos de quimisorción de H₂, se calculan los datos de dispersión metálica (D_{Pt}) y tamaño medio de las partículas de Pt (d_p(Pt)_{Quim}) que se muestran en la Tabla 5.5. Los resultados muestran una baja dispersión y, por tanto, tamaños de partícula metálica relativamente grandes, comportamiento más acentuado en el catalizador con naturaleza morfológica jerárquica, Pt/h-HZSM5, en el cual el tamaño de partícula se duplica con respecto al catalizador Pt/HZSM5.

Los resultados de tamaño de partícula metálica obtenidos por quimisorción se han contrastado mediante observación directa de muestras del platino a través de micrografías TEM. La Figura 5.8 muestra tanto ejemplos de imágenes TEM de cada catalizador, como la distribución de tamaño de partícula de platino obtenida por conteo y medición, mediante comparación con el patrón de medida dado en cada micrografía. Las distribuciones obtenidas son unimodales y el rango de valores es mucho más amplio en el Pt/h-HZSM5 que en el Pt/HZSM5.

Los valores de tamaño de partícula de platino promedio calculados por TEM se presentan en la Tabla 5.5. Estos valores concuerdan con los resultados obtenidos mediante quimisorción de H₂.

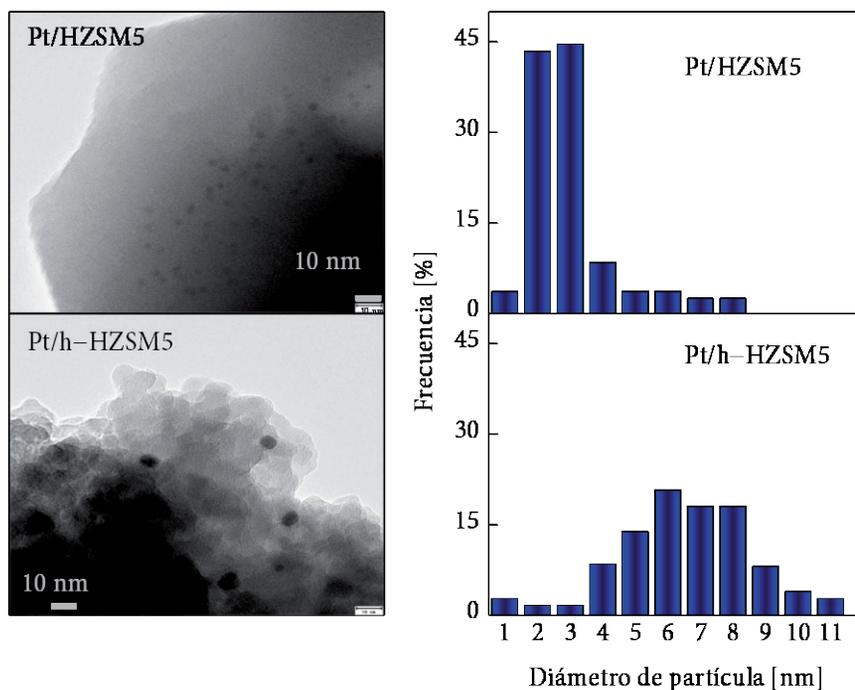


Figura 5.8. Imágenes TEM y distribución de tamaño de partículas de Pt en Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5

5.1.3.4 Naturaleza química de las especies de Pt

El estudio de las especies de Pt se realizó mediante FTIR de CO adsorbido. En la Figura 5.9 se presentan los espectros recogidos de la interacción Pt-CO para los catalizadores soportados sobre HZSM5 y h-HZSM5. Se observa que, en ambos catalizadores, la banda de vibración más intensa se registra en 2088 cm^{-1} , la cual se asocia a los enlaces lineales del CO con clusters de platino reducido.

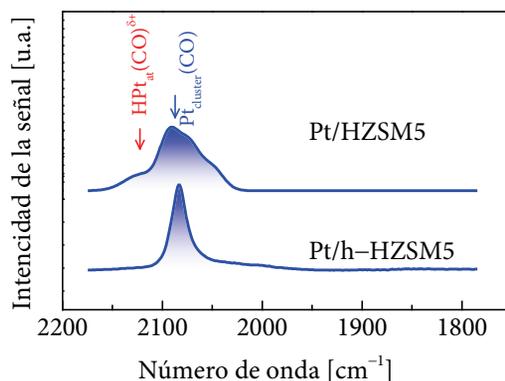


Figura 5.9. Espectros FTIR de CO adsorbido sobre Pt soportado en HZSM5 y h-HZSM5

5.1.4 Actividad Catalítica

La actividad catalítica se ha evaluado mediante reacciones de hidrocrqueo de poliestireno a diferentes temperaturas y bajo las condiciones de operación optimizadas en el Capítulo 3 para minimizar el efecto del transporte de masa y calor: 5 % en peso de polímero disuelto en decalina, 18 MPa de hidrógeno, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ y 1800 rpm.

En la Figura 5.10 se presentan las conversiones de poliestireno a lo largo del tiempo de reacción utilizando los catalizadores Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5. Se observa una mejora considerable en la conversión del proceso de hidrocrqueo de poliestireno sobre el catalizador Pt/h-HZSM5, de soporte con morfología jerárquica, en comparación con el Pt/HZSM5. El incremento de conversión varía en función de la temperatura de operación, mostrando la diferencia más amplia a la temperatura más baja, 598 K.

En la Figura 5.11 se muestra el peso molecular del poliestireno residual en cada punto del proceso para los dos catalizadores bifuncionales. Se observa que el peso molecular promedio del residuo de poliestireno al final de la reacción, medido como M_n , es significativamente menor en el catalizador Pt/h-HZSM5 que el observado en el catalizador más microporoso, Pt/HZSM5. Al igual que en la conversión, la diferencia de M_n entre los dos catalizadores es mayor cuanto menor es la temperatura de operación.

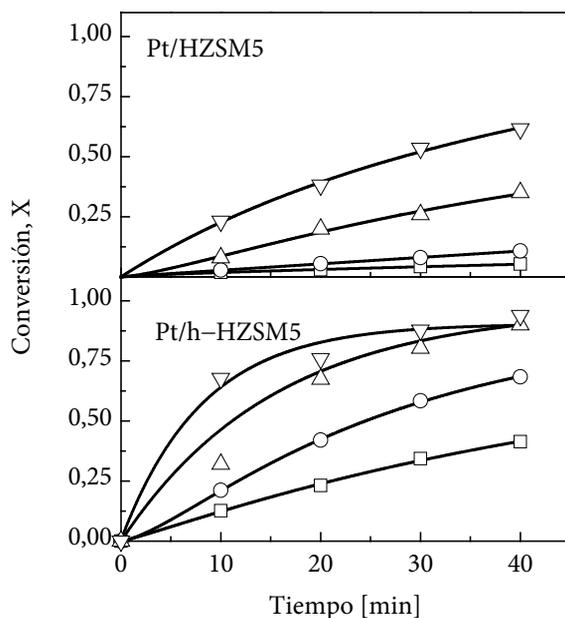


Figura 5.10. Evolución de la conversión frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

Los datos de conversión y peso molecular del residuo a diferentes tiempos de las Figuras 5.10 y 5.11, se ajustaron a la cinética de distribución continua obtenida para cada caso en la Sección 2.6, mediante las Ecuaciones 2.33 y 2.37. Los

datos de conversión linealizados se muestran en la Figura 5.12, y los correspondientes al peso molecular en la Figura 5.13.

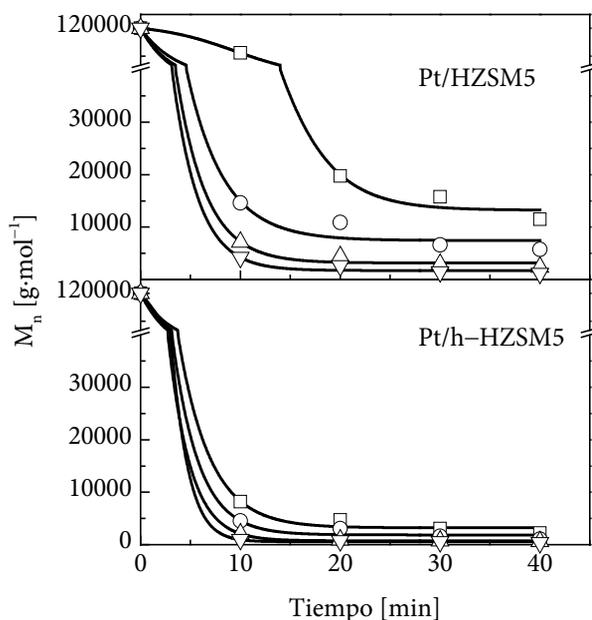


Figura 5.11. Evolución del M_n frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm). Clave: \square , 598 K; \circ , 623 K; \triangle , 648 K; ∇ , 673 K

En las Figuras 5.12 y 5.13 se observa que los datos experimentales se ajustan al modelo cinético propuesto en su forma linealizada. Las rectas pasan por el origen y sus pendientes corresponden a constantes cinéticas de las reacciones de ruptura de fin de cadena, k_s , en el caso de los datos de conversión, y de ruptura aleatoria de cadena, k_r , en lo referente a los datos de peso molecular. Las constantes cinéticas para cada temperatura y tipo de catalizador se muestran en la Tabla 5.6.

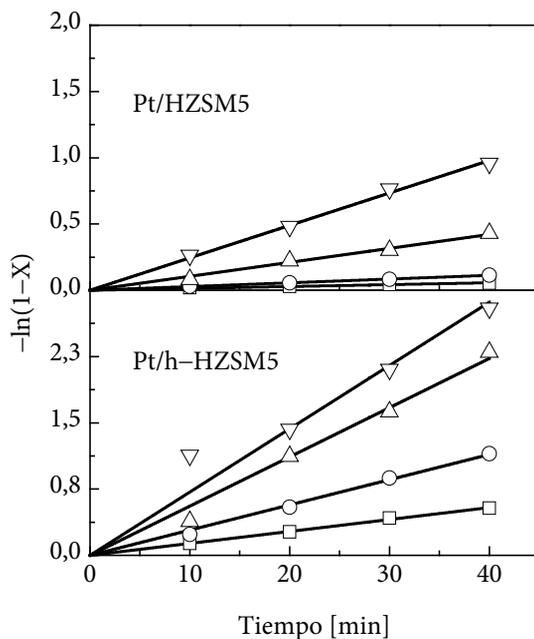


Figura 5.12. Ajuste de los datos de conversión a una cinética de distribución continua para el hidro craqueo de PS. 5 % en masa de PS ($M_w=192000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm). Clave: \square , 598 K; \circ , 623 K; \triangle , 648 K; ∇ , 673 K

Tabla 5.6. Constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria y de fin de cadena de PS, de acuerdo con el modelo de distribución continua

| Temperatura [K] | Pt/HZSM5 | | Pt/h-HZSM5 | |
|--------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|---|
| | k_s [min^{-1}] | k_r [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$] | k_s [min^{-1}] | k_r [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$] |
| 598 | $1,40\cdot 10^{-3}$ | $2,20\cdot 10^{-6}$ | $1,35\cdot 10^{-2}$ | $4,13\cdot 10^{-6}$ |
| 623 | $2,80\cdot 10^{-3}$ | $4,70\cdot 10^{-6}$ | $2,85\cdot 10^{-2}$ | $1,48\cdot 10^{-5}$ |
| 648 | $1,05\cdot 10^{-2}$ | $1,10\cdot 10^{-5}$ | $5,57\cdot 10^{-2}$ | $4,00\cdot 10^{-5}$ |
| 673 | $2,45\cdot 10^{-2}$ | $2,15\cdot 10^{-5}$ | $7,16\cdot 10^{-2}$ | $6,72\cdot 10^{-5}$ |

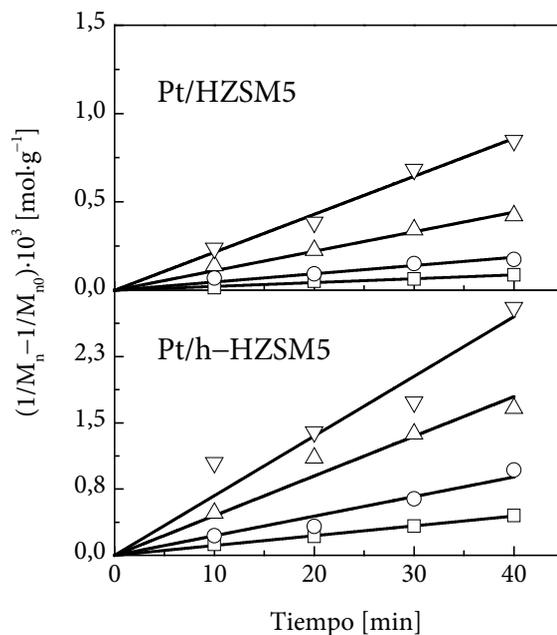


Figura 5.13. Ajuste de los datos de M_n a una cinética de distribución continua para el hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

Las constantes cinéticas de la Tabla 5.6 se ajustan a la ecuación de Arrhenius en su forma linealizada, como se muestra en la Figura 5.14. Del ajuste se pueden determinar los parámetros cinéticos para cada tipo de reacción y cada catalizador, que se presentan en la Tabla 5.7.

Las constantes cinéticas determinadas y mostradas en la Tabla 5.6, aplicadas al modelo de distribución continua propuesto, permiten determinar las velocidades iniciales molares y másicas que se presentan en la Figura 5.15.

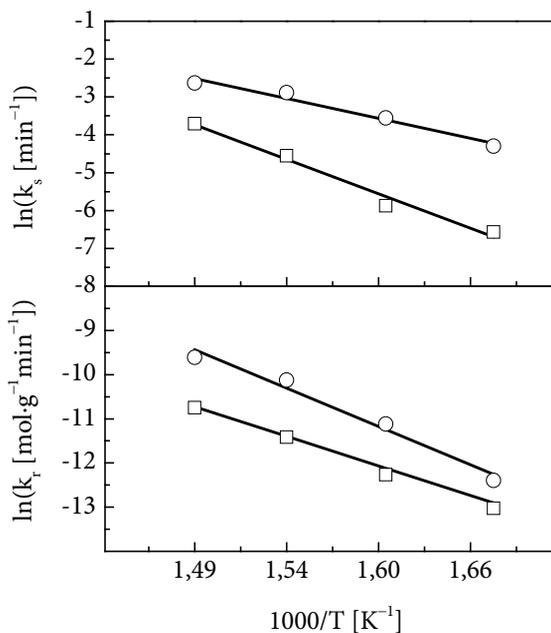


Figura 5.14. Ajuste de las constantes cinéticas de ruptura de fin de cadena, k_s , y ruptura aleatoria de cadena, k_r , a la ecuación de Arrhenius. 5 % en masa de PS (M_W 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g_{cat}·L⁻¹ (230 μm). Clave: ○, Pt/h-HZSM5; □, Pt/HZSM5

Tabla 5.7. Parámetros cinéticos del ajuste a la ecuación de Arrhenius de las reacciones de hidro craqueo de poliestireno

| Catalizador | Ruptura aleatoria de cadena | | Ruptura de fin de cadena | |
|-------------|--|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| | A_r [mol·g ⁻¹ ·min ⁻¹] | E_{ar} [kJ·mol ⁻¹] | A_s [min ⁻¹] | E_{as} [kJ·mol ⁻¹] |
| Pt/HZSM5 | 787 | 97,3 | 4,44·10 ⁸ | 132 |
| Pt/h-HZSM5 | 4,76·10 ⁵ | 126 | 6,90·10 ⁴ | 76,4 |

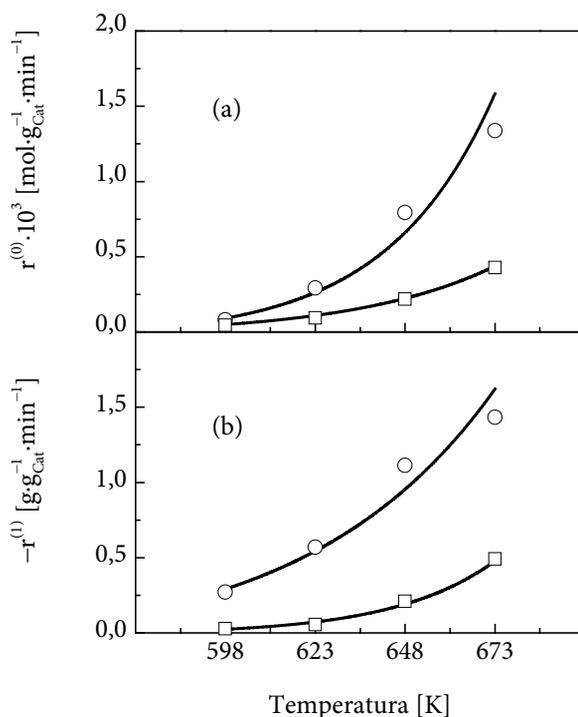


Figura 5.15. Velocidades iniciales: (a), molar y (b), másica del hidrocraqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm). Clave: □, Pt/HZSM5; ○, Pt/h-HZSM5; —, Modelo

Evidentemente, el catalizador de naturaleza jerárquica, Pt/h-HZSM5, presenta velocidades iniciales significativamente mayores en la degradación del PS comparado con el catalizador soportado sobre la zeolita HZSM5 microporosa.

Como en el capítulo anterior, la diferencia en actividad está relacionada con la accesibilidad de los reactivos a los centros activos de los catalizadores. Pero, a diferencia de otro tipo de zeolitas, la accesibilidad de la DTBPy a los microporos de la HZSM5 es nula, por lo que los valores de accesibilidad de la Tabla 5.4

corresponden a centros activos localizados en la superficie externa de los catalizadores y podrían ser utilizados para explicar la diferencia de actividad entre estos dos catalizadores.

En la Figura 5.16 se observan las velocidades específicas molar y másica, expresadas por centro Brønsted accesible para cada catalizador. Se observa que las diferencias en la actividad de hidro craqueo de PS disminuyen notablemente, al punto de que las velocidades específicas molares se superponen y las másicas presentan el mismo orden de magnitud de los valores.

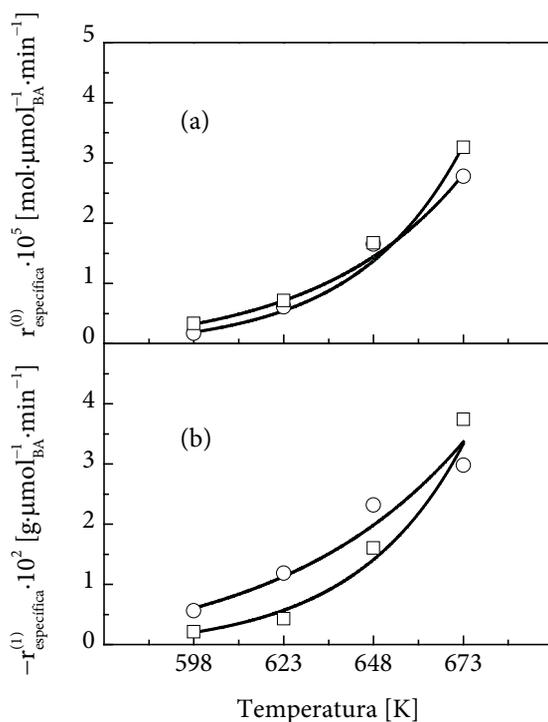


Figura 5.16. Velocidades específicas: (a), molar y (b), másica del hidro craqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm). Clave: □, Pt/HZSM5; ○, Pt/h-HZSM5; —, Modelo

Los resultados obtenidos demuestran no solamente que la actividad de los catalizadores de hidrocrqueo está altamente influenciada por la superficie externa de los materiales, sino que la técnica de caracterización de la accesibilidad a los centros Brønsted, realizada mediante FTIR de DTBPy, es fiable cuando se aplica a zeolitas tipo HZSM5 y sus resultados son comparables a la accesibilidad que tendrían las moléculas de PS que reaccionan sobre su superficie.

5.1.5 Selectividad

La Figura 5.17 muestra la evolución de las fracciones de gasóleo, gasolina y gas con respecto a la conversión sobre el Pt/h-HZSM5 y Pt/HZSM5.

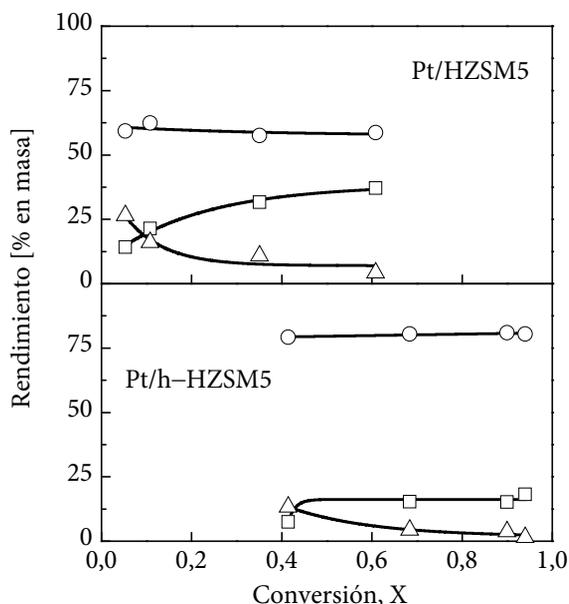


Figura 5.17. Rendimiento de las fracciones de producto: □, Gas; ○, Gasolina; △, Gasóleo, en función de la conversión durante el hidrocrqueo catalítico de PS. 5 % PS (M_w 192000 $g \cdot mol^{-1}$) en decalina, $2,36 g_{cat} \cdot L^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min

En ambos casos la fracción de gas crece con la conversión, mientras que fracción de gasolinas se mantiene estable y, por el contrario, la fracción de gasóleo disminuye. La composición de cada una de las fracciones se presenta más detalladamente con los análisis detallados de hidrocarburos.

♻️ Fracción Gas (C₁–C₄)

Con respecto al incremento de la fracción de gases observada en la Figura 5.17, los mayores rendimientos se obtienen sobre el catalizador Pt/HZSM5 en comparación con el Pt/h-HZSM5. La Figura 5.18 muestra la discriminación individual de los componentes del gas según el número de carbonos.

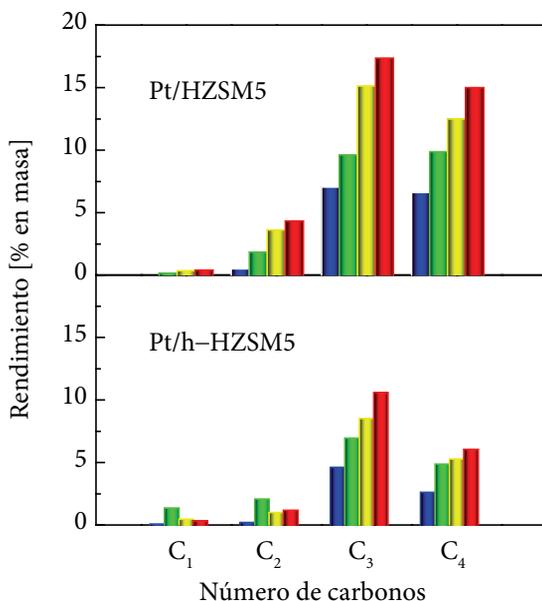


Figura 5.18. Rendimientos de los productos de la fracción gas según número de carbonos, durante el hidrocrqueo catalítico. 5 % PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

La Figura 5.19 muestra el análisis de la fracción gas de acuerdo al tipo de hidrocarburo. Se observa una composición similar en la fracción, dominada principalmente por compuestos de tres y cuatro carbonos, correspondientes a hidrocarburos tipo parafinas e isoparafinas.

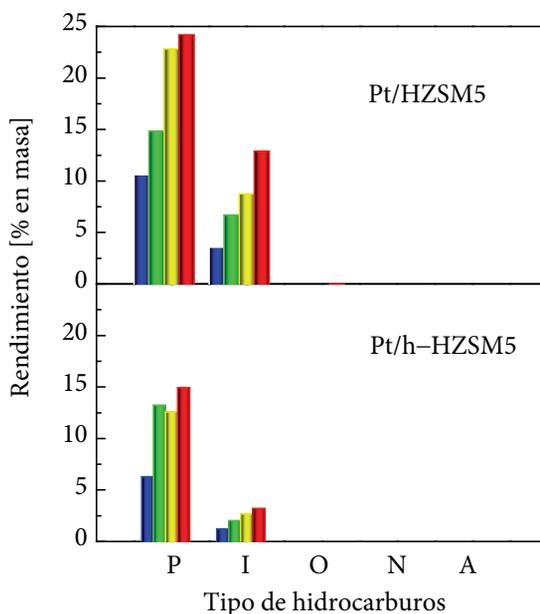


Figura 5.19. Rendimientos de los productos de la fracción gas según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrackeo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5 % PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

♻️ Fracción Gasolina ($\text{C}_5\text{--}\text{C}_{11}$)

De la Figura 5.17 se deduce que esta fracción es la más importante en cuanto a rendimiento de productos para los dos catalizadores. Sin embargo, el rendimiento es mayor en el catalizador de morfología jerárquica Pt/h-HZSM5

donde alcanza un 80 % respecto al 60 % alcanzado por el catalizador microporoso Pt/HZSM5.

La composición de la fracción gasolina se presenta en la Figura 5.20 siguiendo el criterio del número de carbonos de los productos, mientras que en la Figura 5.21 lo hace de acuerdo al tipo de hidrocarburos.

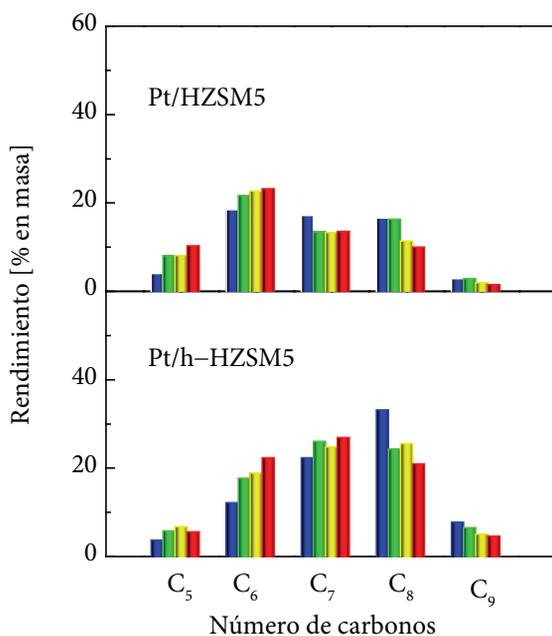


Figura 5.20. Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según número de carbonos durante el hidrocrqueo catalítico. 5 % PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

Comparando los dos catalizadores, se observa mayor actividad hacia la formación de compuestos de menor número de carbonos sobre el Pt/HZSM5, mientras que en el catalizador basado en la zeolita jerárquica, Pt/h-HZSM5, los

compuestos predominantes son los C_8 y C_7 , más propios de la degradación del PS. Por otro lado, con respecto al tipo de hidrocarburos, se observa una mayor relación de productos nafténicos frente a los aromáticos con el catalizador Pt/h-HZSM5 en comparación con el basado en la zeolita microporosa.

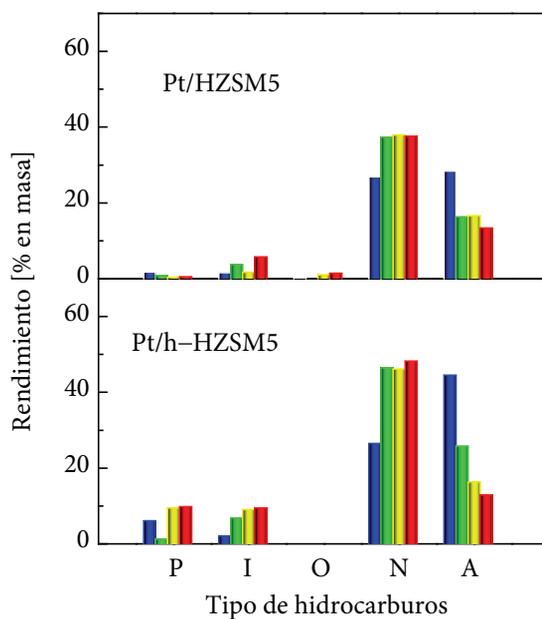


Figura 5.21. Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrackeo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5 % PS (M_w 192000 $g \cdot mol^{-1}$) en decalina, $2,36 g_{cat} \cdot L^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K



Fracción Gasóleo (C_{12} - C_{20})

En la Figura 5.17 se observa que la fracción de gasóleo es la menos representativa de los productos y decrece en función de la conversión. Se podría

inferir que el rendimiento de esta fracción es mayor al inicio de la reacción, pero con el tiempo reaccionan para obtener productos de menor tamaño molecular, y estas reacciones están ligeramente más favorecidas sobre el catalizador Pt/h-HZSM5.

Reacciones Secundarias

Con respecto a la selectividad, es evidente que sobre los dos catalizadores bifuncionales se sigue el mismo mecanismo de reacción propuesto, que contempla, además de la degradación del PS, las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, desproporción, isomerización, apertura de anillo y craqueo secundario. Sin embargo, las características de cada catalizador influyen en los rendimientos de cada una de las fracciones descritas.

En la Figura 5.22 se muestra el rendimiento de la función de hidrogenación, calculada en términos de la conversión de aromáticos, a diferentes temperaturas de operación. Se observa un comportamiento similar en esta función para los catalizadores bifuncionales Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5.

Si bien es cierto que los centros metálicos son los principales responsables de este tipo de reacciones, en los catalizadores sobre diferentes soportes se observaron diferencias significativas que se atribuyeron a características del soporte, especialmente acidez y selectividad de forma. Los resultados obtenidos con estos dos catalizadores, donde el Pt se ha soportado sobre el mismo tipo de zeolita, permiten confirmar que la selectividad de forma que imprimen los microporos de las zeolitas se mantiene aún en las zeolitas jerárquicas, donde la microporosidad es menor.

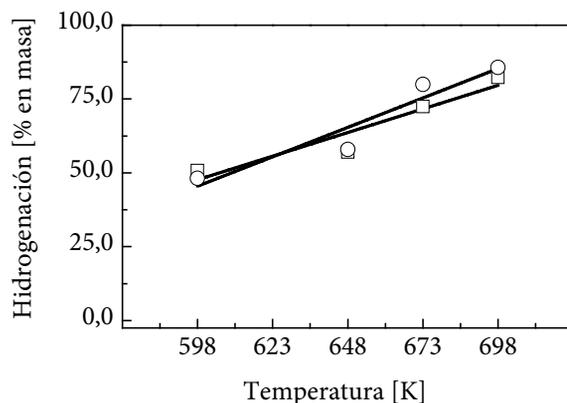


Figura 5.22. Rendimientos de las reacciones secundarias de hidrogenación en el hidrocrqueo de PS. Clave: □, Pt/HZSM5; ○, Pt/h-HZSM5

En lo referente a la función de apertura de anillos, la Figura 5.23 muestra los rendimientos de estas reacciones a diferentes temperaturas, para los catalizadores Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5. Se observan rendimientos similares a en el intervalo de temperatura estudiado.

Como se comentó anteriormente, la función de hidrocrqueo sí depende de los dos tipos de centros activos: metálicos y ácidos. Adicionalmente, este tipo de reacciones se ve afectado por la selectividad de forma por parte de los microporos de cada tipo de catalizador. En el caso del Pt/HZSM5 y Pt/h-HZSM5, las ligeras diferencias observadas probablemente obedecen a que el catalizador Pt/HZSM5 presenta una mayor acidez.

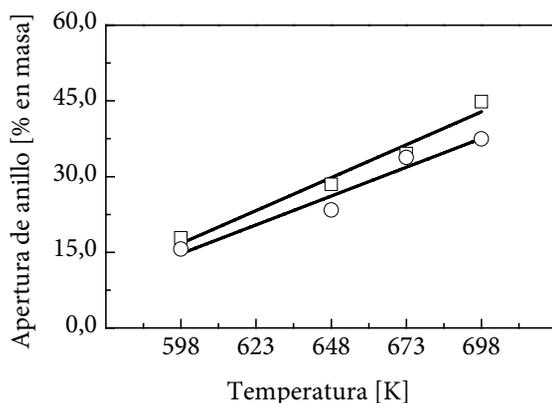


Figura 5.23. Rendimientos de las reacciones secundarias de apertura de anillo en el hidrocrackeo de PS. Clave: □, Pt/HZSM5; ○, Pt/h-HZSM5

5.2 CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITAS DESLAMINADAS

Las zeolitas deslaminadas son una clase dentro de la familia de los tamices moleculares que han sido producto de la innovación en el campo de la síntesis de catalizadores activos. Este tipo de materiales se caracteriza por su elevada superficie externa, debida a su estructura abierta, lo que permite una alta accesibilidad para moléculas voluminosas.

La preparación de las zeolitas deslaminadas se basa en la modificación de un precursor zeolítico, previamente sintetizado, y a través de procesos de expansión y deslaminado se obtienen materiales con características fisicoquímicas muy diferentes al material de partida, pero conservando ciertas características propias de las zeolitas. El proceso de expansión o hinchado se lleva a cabo poniendo en contacto el precursor zeolítico con moléculas de un alquilamonio, el cual contiene

cadenas largas hidrófobas. Como agentes de hinchado se utilizan normalmente hexadecil trimetil amonio (CTMA⁺OH⁻), y tetrabutil amonio (TBA⁺OH⁻) [281].

En la bibliografía se encuentra que los principales grupos de zeolitas que se usan como precursores de materiales deslaminados, según nomenclatura de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), son: MWW, de donde se obtiene la zeolita deslaminada ITQ-2 [269,282]; Ferrierita, precursor de la ITQ-6 [270,283]; y finalmente, NSI, del cual se obtiene la Nu-6(1) [284].

Las zeolitas deslaminadas son un potencial catalizador en procesos de refinería, en especial para hidrocrqueo e hidroisomerización de hidrocarburos de gran tamaño molecular, para obtener productos de mayor valor como nafta y gasóleo [272,273]. Sus características propias de las zeolitas, como la acidez, sumado a la accesibilidad que brinda su estructura a los centros activos, minimiza los controles difusionales usualmente asociados a los materiales microporosos. Por esta razón, en este trabajo se ha optado por estudiar este tipo de materiales como soporte de catalizadores bifuncionales para el hidrocrqueo de plásticos.

De las tres zeolitas deslaminadas más comunes, se ha seleccionado para este trabajo la ITQ-6 por las características que exhibe, se ha priorizado principalmente la accesibilidad a los centros ácidos, que como se muestra en la bibliografía es mayor en la ITQ-6 en comparación con la ITQ-2 [285]. Así mismo, se ha tenido en cuenta la optimización de la relación micro- y mesoporos sugerida por Chica y cols. [272], donde se ha estudiado esta zeolita con soporte de Pt para catalizadores de hidrocrqueo de alcanos de cadena larga.

5.2.1 Síntesis de ITQ-6 y Ferrierita

La síntesis de la zeolita ITQ-6 se realizó siguiendo el procedimiento de Corma y cols. [270,286], que involucra la preparación del precursor, su hinchamiento y posterior deslaminado, como se explica a continuación.

El precursor laminar se preparó de la siguiente manera: 10 g de sílice (Aerosil 200), 2,3 g de alúmina (Capatal B), 28,17 g de agua, 26,01 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 9,25 g de NH_4F y 3,46 g de HF se mezclaron y se dispusieron en un autoclave con interior recubierto de Teflón a 408 K durante 5 días. El sólido resultante (PREFER) se filtró, se lavó tres veces con agua y se secó a 333 K [283].

La preparación del material deslaminado ITQ-6 a partir del precursor laminar comprendió varios pasos: hinchamiento, dispersión, floculación y calcinación. En primer lugar, a 10 g del precursor laminar dispersos en 40 g de agua se le adicionaron 200 g de disolución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTAOH, disolución al 29 % en agua) y 50 g de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, disolución al 50 % en agua), llegando el pH final a un valor de 12,5. La mezcla se calentó a 323 K durante 16 h para facilitar el hinchamiento de las láminas del material. Luego, la suspensión se sometió a un tratamiento por ultrasonidos durante 1 hora, para dispersar las láminas, y el pH se disminuyó hasta llegar a 3,0 por adición de HCl, facilitando así la floculación del sólido deslaminado. Este último se recuperó por centrifugado, se lavó con agua, se secó a 333 K durante 12 horas, y se calcinó a 813 K durante 3 horas en N_2 y luego durante 6 horas en aire [264,287].

Por otro lado, la Ferrierita se obtuvo por calcinación directa del precursor PREFER en aire a 823 K durante 6 horas.

5.2.2 Preparación de los Catalizadores Bifuncionales

La incorporación del Pt a las zeolitas sintetizadas, ITQ-6 y Ferrierita, se realizó por intercambio iónico mediante el procedimiento descrito en la Sección 4.2.1.1, y los sólidos se activaron por calcinación y reducción de acuerdo con los procedimientos descritos en las Secciones 4.2.1.2 y 4.2.1.3; dando lugar a los catalizadores bifuncionales Pt/ITQ-6 y Pt/Fer.

5.2.3 Caracterización de los Catalizadores

5.2.3.1 *Propiedades texturales y morfológicas*

La Figura 5.24 muestra los espectros de DRX a lo largo de las etapas de síntesis de la zeolita deslaminada ITQ-6. Se observa el espectro del material laminar precursor llamado PREFER, donde la reflexión (100) se sitúa a 1,31 nm, mientras que la Ferrierita, se sitúa a 0,94 nm. El desplazamiento del pico (100) confirma la unión de láminas entre sí, ya que únicamente se mueven en el eje a, desapareciendo el espaciado de aproximadamente 0,4 nm ocupado por el agente director de la estructura.

Respecto al espectro del material deslaminado, ITQ-6, presenta los mismos picos característicos de la Ferrierita, siendo el más representativo el ubicado en $9^\circ 2\theta$. Sin embargo, la intensidad de los picos disminuye, indicando una pérdida de orden interlaminar, debido a láminas individuales que no difractan. Las

reflexiones basales (0kl), (0k0) y (00l) que corresponden al plano (*ab*) de cada lámina permanecen, lo cual indica que el material está deslaminado.

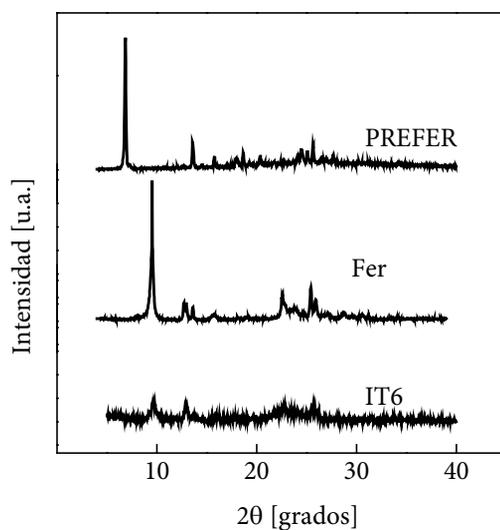


Figura 5.24. DRX de la Ferrierita e ITQ-6 y su respectivo precursor PREFER.

La Figura 5.25 muestra imágenes SEM de partículas de las zeolitas Ferrierita e ITQ-6. En ellas se puede ver la diferencia en la morfología que tienen las dos zeolitas a causa del proceso de deslaminado. La Ferrierita obtenida por calcinación de PREFER da lugar a granos laminares tridimensionales de diferentes tamaños, pero dominados por cristales de gran tamaño, mientras que en el caso del ITQ-6, el proceso de síntesis a partir del mismo precursor origina cristales a simple vista más pequeños y que se intuyen con menor espesor.

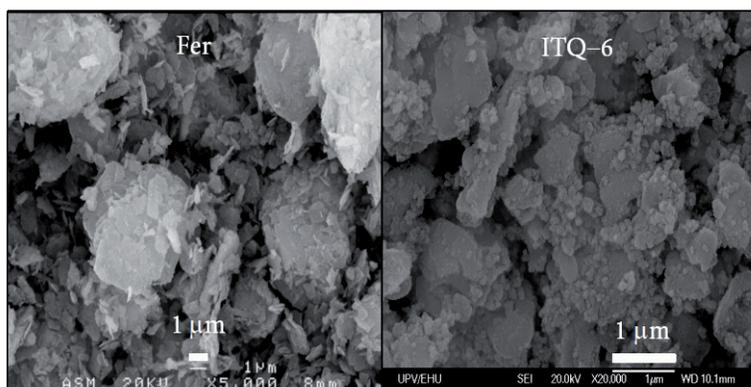


Figura 5.25. Imágenes SEM de la Ferrierita y la ITQ-6

En la Figura 5.26 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los catalizadores Pt/Fer y Pt/ITQ-6. El Pt/Fer exhibe una isoterma tipo I con histéresis H3 propia de materiales microporosos, a diferencia del Pt/ITQ-6 que muestra una isoterma mixta con características de materiales macro-, meso- y, en menor proporción, microporosos. La isoterma del Pt/ITQ-6 muestra también una histéresis H3 que concuerda con el modelo de estructura previamente descrito, en el cual los platos o láminas de zeolita se aglomeran aleatoriamente, dando lugar a la formación de la meso- y macroporosidad que presenta este material.

Las propiedades texturales obtenidas a partir de las isotermas de N_2 se presentan en la Tabla 5.8. Comparando las propiedades de los dos catalizadores, ya que provienen del mismo precursor PREFER, se observa que el Pt/ITQ-6 presenta un incremento de un 35 % en superficie BET con respecto al catalizador Pt/Fer. Asimismo, hay un gran incremento en la superficie externa, la cual pasa de un 47 % respecto a la superficie BET del Pt/Fer hasta alcanzar un 95 % en el caso del Pt/ITQ-6.

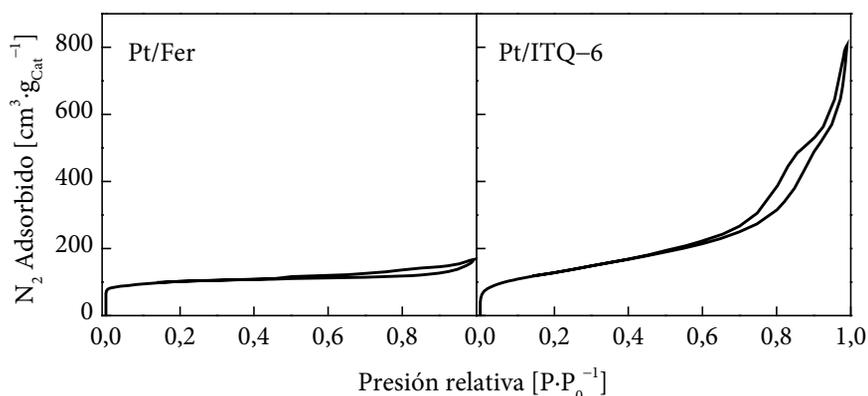


Figura 5.26. Isothermas de adsorción de N₂ del Pt/Fer y Pt/ITQ-6

Tabla 5.8. Propiedades texturales del Pt/Fer y Pt/ITQ-6

| Catalizador | S _{BET} [m ² ·g ⁻¹] | S _{microporos} [m ² ·g ⁻¹] | S _{externa} [m ² ·g ⁻¹] | V _{total} [cm ³ ·g ⁻¹] | V _{microporos} [cm ³ ·g ⁻¹] | d _{mesoporos} [nm] | d _{microporos} [nm] |
|-------------|--|---|--|---|--|--------------------------------|---------------------------------|
| Pt/Fer | 339 | 181 | 158 | 0,23 | 0,09 | 5,71 | 0,52 |
| Pt/ITQ-6 | 460 | 24 | 436 | 1,26 | 0,01 | 9,80 | 0,68 |

Con respecto al tamaño medio de poro, la Figura 5.27 muestra la distribución obtenida tanto en los microporos como en los mesoporos para cada catalizador, y el tamaño promedio en cada caso se encuentra en la Tabla 5.8. Se observa que la morfología del Pt/ITQ-6 descrita previamente da origen a meso- y macroporos en un amplio rango de diámetros y cuyo tamaño promedio de poro es un 72 % más grande que el registrado para el Pt/Fer.

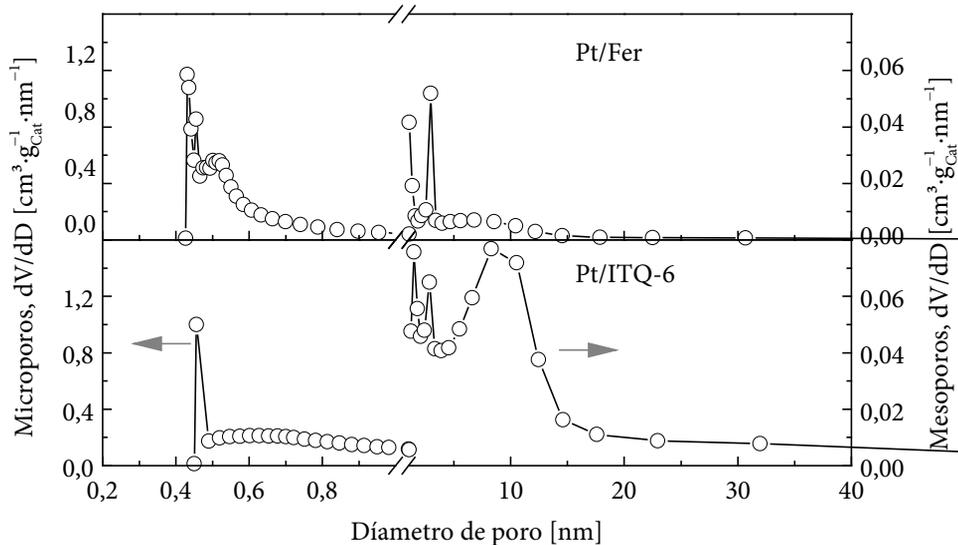


Figura 5.27. Distribución de tamaño de poro de Pt/Fer y Pt/ITQ-6

5.2.3.2 Caracterización de la acidez

La Figura 5.28 muestra los perfiles obtenidos mediante TPD de NH_3 para Pt/Fer y Pt/ITQ-6 y, sobre la misma, se realiza una estimación de la distribución de la fuerza ácida. La integración de las curvas permite obtener los resultados que se presentan en la Tabla 5.9.

Se observa que el proceso de hinchamiento y deslaminado conlleva una pérdida de acidez, dado que el Pt/ITQ-6 presenta un 36 % menos acidez total que el Pt/Fer. En cuanto a la distribución de la fuerza ácida, se evidencia que la acidez de tipo medio se mantiene, mientras que la acidez débil disminuye en un 52 % y, en la fuerte, la caída es más pronunciada, alcanzando un 83 % con respecto a los valores del Pt/Fer. La pérdida de acidez estaría relacionada con un proceso de

desaluminización durante la síntesis del material deslaminado, en el cual se extrae el aluminio extrared que causaría la pérdida de acidez débil y aluminio de red por la destrucción de las paredes o pilares del PREFER que da origen al ITQ-6.

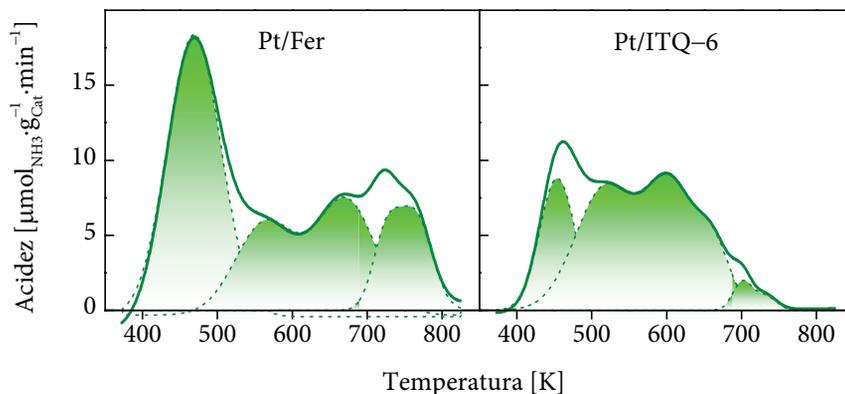


Figura 5.28. TPD de amoniaco de Pt/Fer y Pt/ITQ-6

Tabla 5.9. Valores de acidez determinados por TPD de amoniaco

| Catalizador | Total | Débil | Media | Fuerte |
|-------------|--|-------|-------|--------|
| | [$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$] | | | |
| Pt/Fer | 481 | 224 | 182 | 75 |
| Pt/ITQ-6 | 307 | 109 | 185 | 13 |

Calculando la densidad de centros ácidos, se encuentra que en el Pt/Fer es de $1,41 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{m}^{-2}$, un valor alto en comparación con la del Pt/ITQ-6 que, con el aumento de superficie y pérdida de acidez, cae hasta un valor de $0,67 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{m}^{-2}$.

La Figura 5.29 muestra los espectros FTIR de piridina adsorbida sobre los catalizadores Pt/Fer y Pt/ITQ-6. Se observa que la intensidad de las bandas

asociadas a la acidez tipo Lewis, 1445 cm^{-1} , y tipo Brønsted, 1545 cm^{-1} , es menor en el catalizador Pt/ITQ-6, lo cual corrobora la pérdida de acidez observada en los ensayos con TPD de NH_3 . Los valores de concentración de piridina adsorbidos en cada tipo de centros ácidos se presentan en la Tabla 5.10.

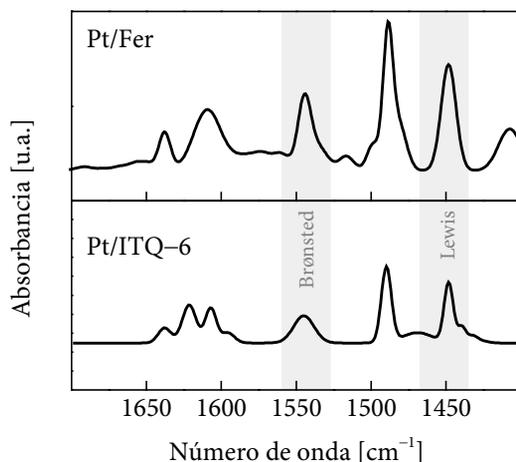


Figura 5.29. Espectros FTIR de piridina adsorbida en Pt/Fer y Pt/ITQ-6

Tabla 5.10. Valores de acidez determinados por FTIR de piridina adsorbida a 423 K

| Catalizador | Total | Brønsted | Lewis | B/L |
|-------------|--|----------|-------|------|
| | [$\mu\text{mol}_{\text{Piridina}} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$] | | | |
| Pt/Fer | 241 | 137 | 104 | 1,31 |
| Pt/ITQ-6 | 92 | 46 | 46 | 1,00 |

Mediante esta técnica se estima una pérdida de acidez total del orden del 62 %, donde un 66 % corresponde a pérdida de acidez tipo Brønsted y un 56 % a la de tipo Lewis. Comparando los valores de acidez total obtenidos mediante las dos técnicas, TPD de NH_3 y FTIR de piridina, se observa que los valores obtenidos con la segunda técnica son bastante inferiores. Esta diferencia, no observada en otros

tipos de zeolitas durante este trabajo, se atribuye principalmente a la limitación de difusión de la piridina como molécula sonda en estructuras con canales conformados por anillos de 8 miembros, como es el caso de la Ferrierita.

Para terminar la caracterización de la acidez de los catalizadores, se realizó un estudio de la acidez externa. La Figura 5.30 muestra los espectros FTIR de DTBPy adsorbida sobre Pt/Fer y Pt/ITQ-6. Se observa que la zeolita deslaminada, Pt/ITQ-6, presenta un espectro con picos de mayor intensidad, especialmente en 3370 cm^{-1} , correspondiente a la interacción de centros ácidos Brønsted con la molécula sonda, que los exhibidos por el Pt/Fer, a pesar de la mayor acidez mostrada por este último.

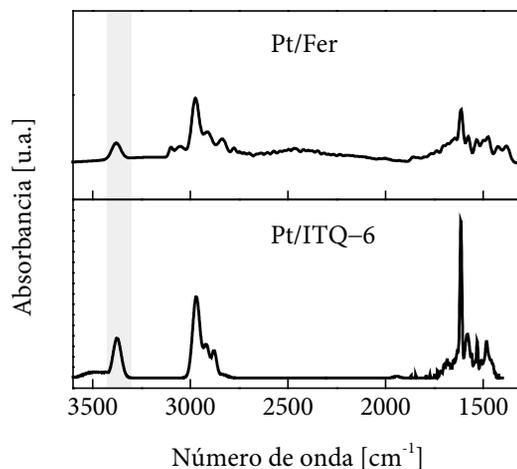


Figura 5.30. Espectros FTIR de DTBPy adsorbida en Pt/Fer y Pt/ITQ-6

Los cálculos de la accesibilidad se muestran en la Tabla 5.11. Se ve claramente que, pese a la pérdida de acidez que se produce en el proceso de síntesis del catalizador Pt/ITQ-6, el cambio en la morfología permite un notable

incremento en la accesibilidad de sus centros ácidos por parte de una molécula sonda como la DTBPy, pasando de un valor de accesibilidad del orden del 10 % en el Pt/Fer hasta un 83 % en su forma deslaminada.

Tabla 5.11. Accesibilidad a centros ácidos determinados por FTIR de DTBPy a 423 K

| Catalizador | S _{DTBPy} Teórica | S _{DTBPy} Experimental | A _{DTBPy} [%] |
|-------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Pt/Fer | 28,8 | 2,8 | 10,1 |
| Pt/ITQ-6 | 9,7 | 7,9 | 83,3 |

5.2.3.3 Contenido metálico y dispersión

El contenido teórico de los catalizadores es del 0,5 % en masa de Pt. Para confirmar el grado de incorporación del metal, se realizó una disgregación ácida y cuantificación mediante ICP-OES, obteniendo los resultados que se presentan en la Tabla 5.12. Se observa que en el catalizador Pt/Fer el metal se depositó completamente sobre el soporte, mientras que en el Pt/ITQ-6 se obtuvo una concentración del metal inferior en un 16 % con respecto a los cálculos teóricos.

Con base en las isothermas de adsorción de H₂, se calcula la dispersión y un tamaño promedio de partícula de Pt en cada catalizador, y los resultados se presentan en la Tabla 5.12. Se observa una mayor dispersión y menor tamaño de partícula en el catalizador Pt/ITQ-6 en comparación con el Pt/Fer.

Tabla 5.12. Contenido de platino, dispersión y tamaño de partícula de los catalizadores

| Catalizador | ICP-OES | | Quimisorción | | TEM | |
|-------------|----------------|---|------------------------|---|--|-------------------------------|
| | Pt [% masa] | H ₂ , ads [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$] | D _{Pt} [%] | d _p (Pt) _{Quim} [nm] | d _p (Pt) _{TEM} [nm] | σ_{TEM} [nm] |
| Pt/Fer | 0,50 | 6,9 | 54 | 2,0 | 2,1 | 0,9 |
| Pt/ITQ-6 | 0,42 | 7,9 | 73 | 1,5 | 1,6 | 0,9 |

La Figura 5.31 muestra, a modo de ejemplo, imágenes TEM de las partículas de Pt soportadas sobre los materiales laminares Ferrierita e ITQ-6; asimismo, se presenta la distribución calculada mediante medición, comparación con un patrón y conteo de las partículas.

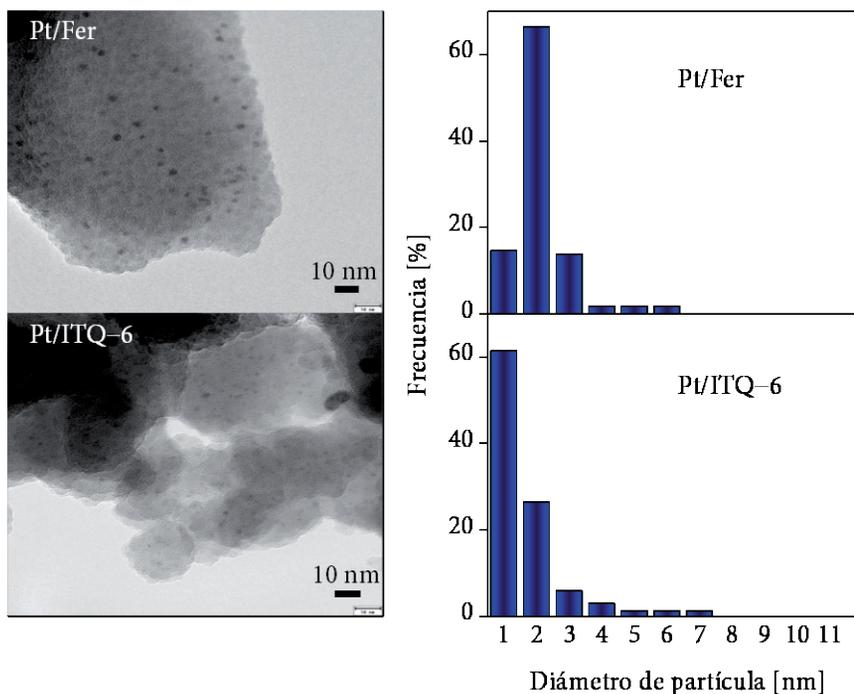


Figura 5.31. Imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partícula metálica en Pt/Fer y Pt/ITQ-6

Se observan las pequeñas partículas de Pt de color oscuro en cada uno de los soportes, contrastando con un color más claro del soporte. Sobre el ITQ-6 se ven partículas de menor tamaño que sobre la Ferrierita, como se refleja en la distribución de los tamaños de partícula de platino. En ambos casos la distribución

es unimodal y con intervalos estrechos. Los resultados de tamaño promedio de partícula calculado se presentan en la Tabla 5.12, así como su desviación estándar.

Al comparar los resultados obtenidos mediante TEM con los de quimisorción se observan similares conclusiones en lo referente al tamaño de partícula de platino.

5.2.3.4 Naturaleza química de las especies de Pt

Las especies de Pt en los catalizadores bifuncionales de Ferrierita e ITQ-6 se estudiaron mediante FTIR de CO adsorbido. La Figura 5.32 muestra el espectro FTIR recogido de la interacción entre el CO y el Pt. En ella se ve claramente un pico alrededor de 2088 cm^{-1} , que se asocia a enlaces lineales del CO con clusters de Pt^0 .

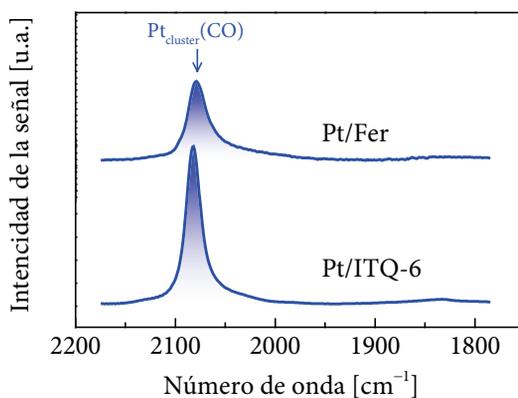


Figura 5.32. Espectros FTIR de CO adsorbido sobre especies de Pt soportadas en Ferrierita e ITQ-6

5.2.4 Actividad Catalítica

Las reacciones de hidrocraqueo de poliestireno se realizaron bajo las mismas condiciones de operación expuestas en el presente y anterior capítulo. Se han obtenido los resultados que se muestran en la Figura 5.33 en lo referente a evolución de las conversiones con el tiempo para diferentes temperaturas. La evolución del peso molecular, M_n , con el tiempo de reacción se presenta en la Figura 5.34.

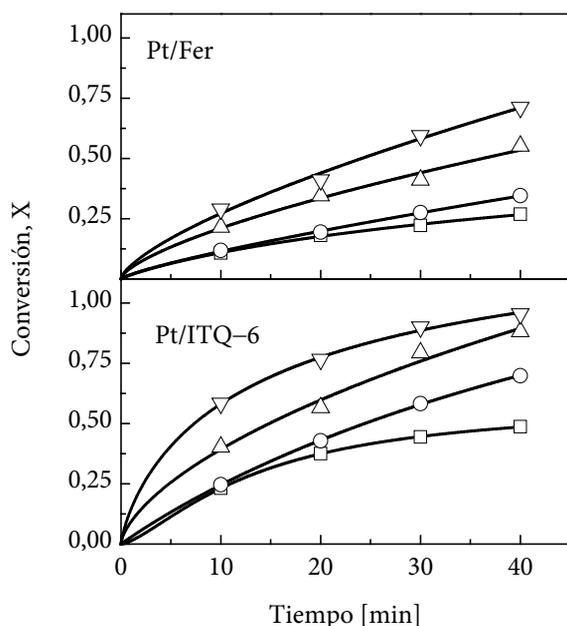


Figura 5.33. Evolución de la conversión frente al tiempo de hidrocraqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g_{cat}·L⁻¹ (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

Al comparar los resultados obtenidos con los dos catalizadores, se observa un incremento considerable en cuanto a la conversión y un menor tamaño

molecular en el poliestireno residual en las reacciones llevadas a cabo sobre el catalizador Pt/ITQ-6 con respecto a su material de referencia Pt/Fer.

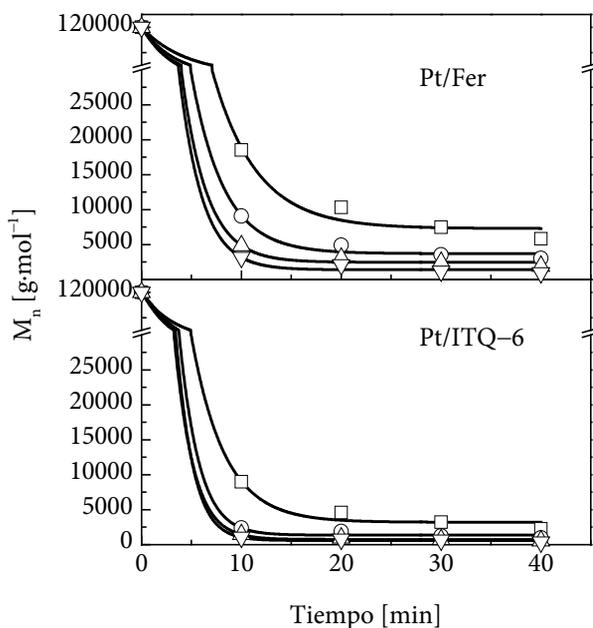


Figura 5.34. Evolución del M_n frente al tiempo de hidrocraqueo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g_{cat}·L⁻¹ (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

El incremento en la conversión varía en función de la temperatura, disminuyendo desde un 180 % hasta un 137 % a medida que la temperatura de operación se incrementa de 598 K a 673 K. Por otro lado, la diferencia de tamaño de las moléculas de poliestireno residual se mantiene constante con la temperatura y M_n es un 35 % menor en el Pt/ITQ-6 que el observado en el Pt/Fer.

Los datos de conversión y M_n del residuo de PS de las Figuras 5.33 y 5.34, se ajustaron a la cinética de distribución continua que se ha propuesto previamente

en el Capítulo 3. La Figura 5.35 muestra el ajuste de los datos de conversión a la Ecuación 2.37 y, de la misma forma, en la Figura 5.36 se han ajustado los datos de M_n a la Ecuación 2.33.

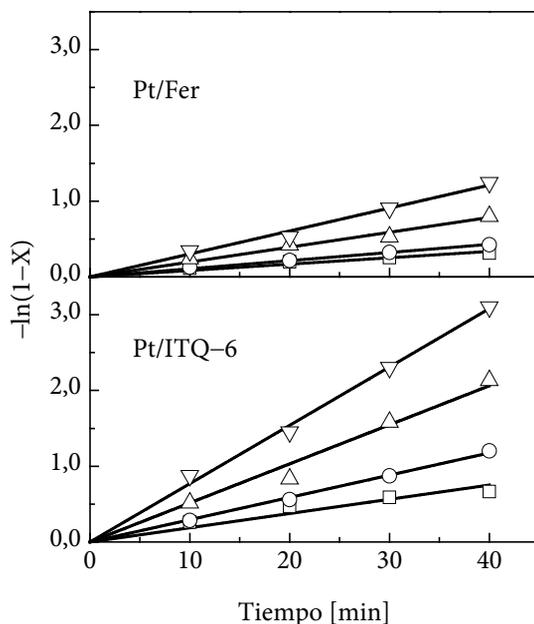


Figura 5.35. Ajuste de los datos de conversión a una cinética de distribución continua para el hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

Se observa que los datos experimentales de conversión y M_n se ajustan a rectas que pasan por el origen. Las pendientes de las rectas, según el modelo, se asocian con las constantes cinéticas de las reacciones de ruptura de fin de cadena y de ruptura aleatoria, k_s y k_r , respectivamente. Los valores obtenidos de los ajustes se recogen en la Tabla 5.13.

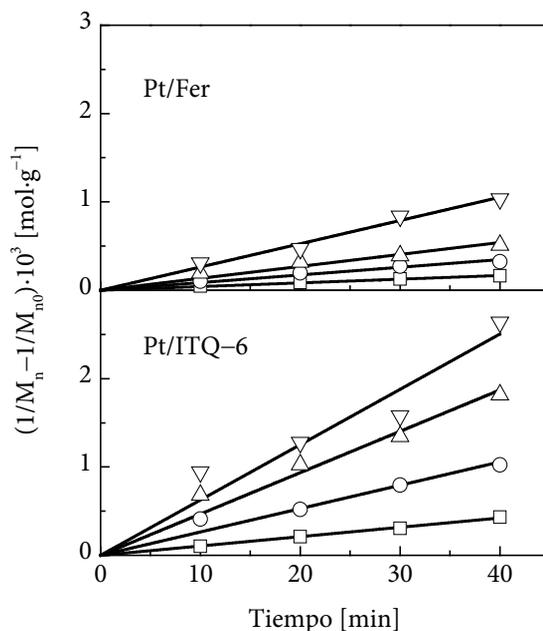


Figura 5.36. Ajuste de los datos de M_n a una cinética de distribución continua para el hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm). Clave: \square , 598 K; \circ , 623 K; \triangle , 648 K; ∇ , 673 K

Tabla 5.13. Constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria y de fin de cadena de PS, de acuerdo con el modelo de distribución continua

| Temperatura K | Pt/Fer | | Pt/ITQ-6 | |
|------------------|---------------------|--|---------------------|--|
| | k_s | k_r | k_s | k_r |
| | $[\text{min}^{-1}]$ | $[\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$ | $[\text{min}^{-1}]$ | $[\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$ |
| 598 | $8,40\cdot 10^{-3}$ | $4,00\cdot 10^{-6}$ | $1,80\cdot 10^{-2}$ | $1,67\cdot 10^{-5}$ |
| 623 | $1,41\cdot 10^{-2}$ | $8,68\cdot 10^{-6}$ | $2,94\cdot 10^{-2}$ | $2,65\cdot 10^{-5}$ |
| 648 | $1,96\cdot 10^{-2}$ | $1,35\cdot 10^{-5}$ | $5,32\cdot 10^{-2}$ | $4,72\cdot 10^{-5}$ |
| 673 | $2,97\cdot 10^{-2}$ | $2,63\cdot 10^{-5}$ | $7,70\cdot 10^{-2}$ | $6,26\cdot 10^{-5}$ |

Las constantes cinéticas de la Tabla 5.13, a su vez, se pueden ajustar a la ecuación de Arrhenius en función de la temperatura. La Figura 5.37 muestra este

ajuste en su forma linealizada, que permite obtener los parámetros cinéticos del modelo que se presentan en la Tabla 5.14.

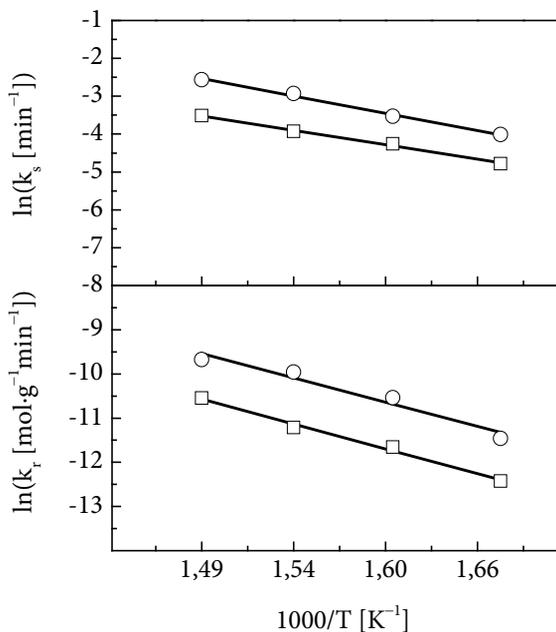


Figura 5.37. Ajuste de las constantes cinéticas de ruptura de fin de cadena, k_s , y ruptura aleatoria de cadena, k_r , a la ecuación de Arrhenius. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g_{cat}·L⁻¹ (230 μm). Clave: □, Pt/Fer; ○, Pt/ITQ-6

Tabla 5.14. Parámetros cinéticos del ajuste a la ecuación de Arrhenius de las reacciones de hidrocrackeo de poliestireno

| Catalizador | Ruptura aleatoria de cadena | | Ruptura de fin de cadena | |
|-------------|---|--|--|--|
| | A _r [mol·g ⁻¹ ·min ⁻¹] | E _{ar} [kJ·mol ⁻¹] | A _s [min ⁻¹] | E _{as} [kJ·mol ⁻¹] |
| Pt/Fer | 55,2 | 81,6 | 567,3 | 55,2 |
| Pt/ITQ-6 | 110,9 | 79,7 | 1,12·10 ⁴ | 66,4 |

Es interesante calcular la actividad de los catalizadores mediante su velocidad inicial de reacción. Para ello, se aplican las constantes cinéticas de la Tabla 5.13 y las condiciones iniciales de la reacción a las Ecuaciones 2.29 y 2.30, dando lugar a las velocidades iniciales molares y másicas que se muestran en la Figura 5.38 en función de la temperatura y para los dos catalizadores, Pt/Fer y Pt/ITQ-6.

Se observa claramente que las velocidades iniciales molares y másicas son muy superiores en el catalizador deslaminado Pt/ITQ-6 que en el catalizador microporoso de referencia Pt/Fer. La diferencia en la velocidad molar inicial entre los dos catalizadores es máxima a 598 K, donde la $r^{(0)}$ en el catalizador Pt/ITQ-6 es un 193 % mayor que en el Pt/Fer.

Por otro lado, en lo concerniente a la velocidad inicial másica, la diferencia mínima se presenta a 598 K, donde la $-r^{(1)}$ del Pt/ITQ-6 es un 108 % más alta que la exhibida por el Pt/Fer; y se incrementa con la temperatura hasta alcanzar un 168 % a 673 K.

Las diferencias de actividad en los catalizadores Pt/Fer y Pt/ITQ-6 se pueden explicar con el cambio de morfología que ha presentado el sólido precursor al ser sometido al proceso de hinchamiento y deslaminado. Como se ha comprobado en la caracterización, el Pt/ITQ-6 presenta una gran superficie externa que permite que sus centros activos estén más expuestos a los reactivos. Este hecho queda evidenciado en el estudio de accesibilidad con la molécula sonda DTBPy, donde se ve que a pesar de la pérdida de acidez que conlleva el deslaminado, la accesibilidad a los centros Brønsted se incrementa notablemente.

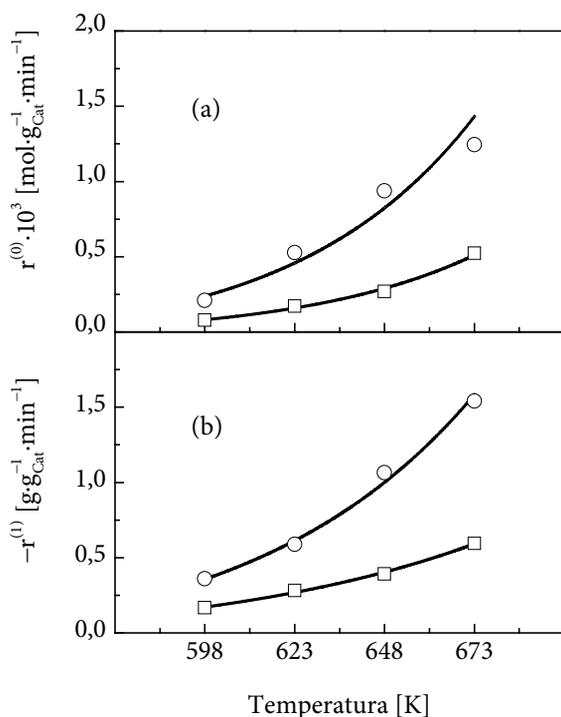


Figura 5.38. Velocidades iniciales: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}} \cdot \text{L}^{-1}$ (230 μm). Clave: □, Pt/Fer; ○, Pt/ITQ-6; —, Modelo

Al igual que en la zeolita HZSM5, la accesibilidad de la DTBPY hasta los centros Brønsted situados en la zona microporosa del catalizador en la Ferrierita es improbable. Por tal motivo, se utilizan los resultados de accesibilidad mostrados en la Tabla 5.11 para calcular las velocidades específicas iniciales por centro Brønsted accesible en cada caso. Estos resultados se presentan en la Figura 5.39.

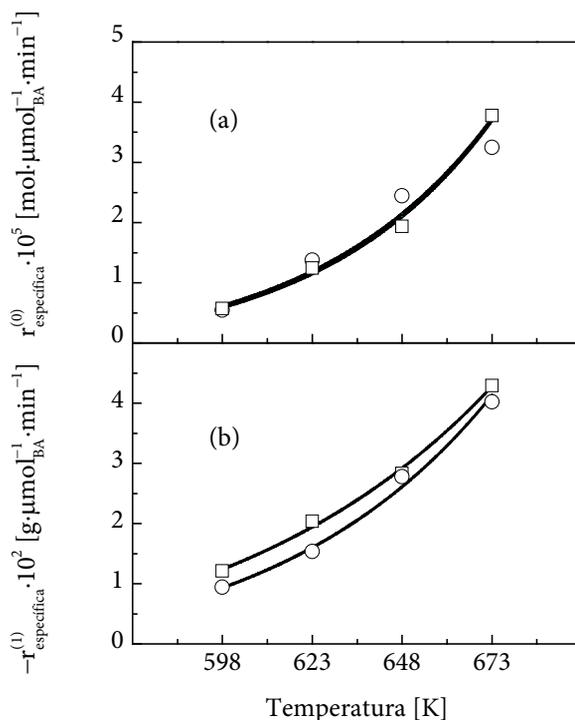


Figura 5.39. Velocidades específicas: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g \cdot mol $^{-1}$) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y 2,36 g $_{\text{Cat}} \cdot \text{L}^{-1}$ (230 μm). Clave: □, Pt/Fer; ○, Pt/ITQ-6; —, Modelo

Se observa que las diferencias en las velocidades iniciales de reacción, tanto molar como másica, se reducen a tal punto que las curvas prácticamente se superponen; esto pone en evidencia que el incremento en actividad que experimenta el catalizador Pt/ITQ-6 respecto al Pt/Fer se debe al incremento en la accesibilidad hasta los centros Brønsted de este material durante el proceso de deslaminado. Por otra parte, cabe notar que la técnica de caracterización de acidez externa mediante FTIR con DTBPy adsorbida es válida en catalizadores zeolíticos tipo Ferrierita.

5.2.5 Selectividad

La Figura 5.40 muestra la evolución de las fracciones de gasóleo, gasolina y gas con la conversión para los catalizadores Pt/Fer y Pt/ITQ-6. Se observa un comportamiento similar en los dos catalizadores, donde la fracción de gas se incrementa a expensas de la reducción de las fracciones de gasolina y gasóleo. Mediante el análisis detallado de hidrocarburos, se profundizará en la composición de cada una de las fracciones como se presenta a continuación.

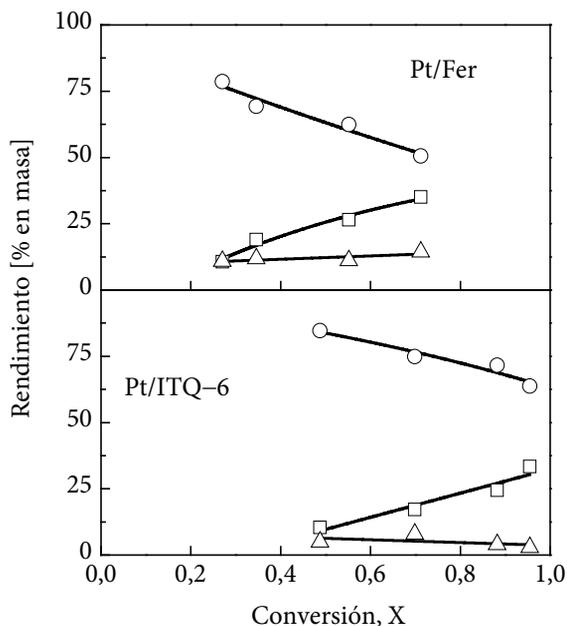


Figura 5.40. Rendimiento de las fracciones de producto: □, Gas; ○, Gasolina; △, Gasóleo, en función de la conversión durante el hidrocrqueo catalítico de PS. 5 % en masa de PS (M_w 192000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Car}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min

♻️ **Fracción Gas (C_1-C_4)**

El incremento de esta fracción con la conversión, que se observa en la Figura 5.40, es más marcado en el catalizador Pt/Fer que en el Pt/ITQ-6. Con respecto a su composición, en la Figura 5.41 se presenta la distribución de los productos según el número de carbonos, mientras que en la Figura 5.42 se hace de acuerdo al tipo de hidrocarburos.

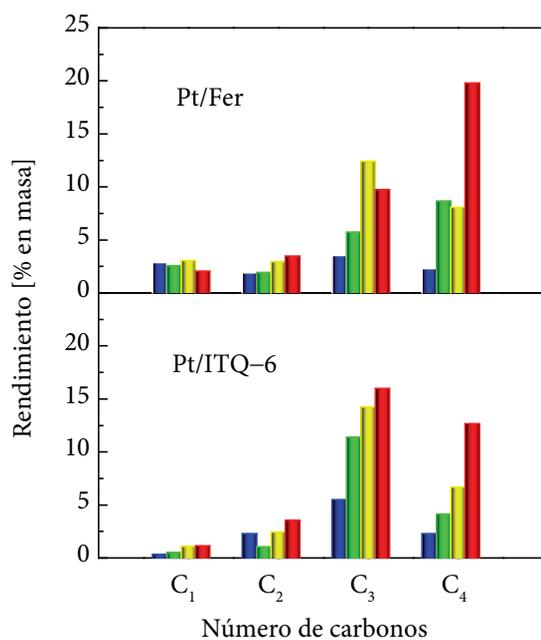


Figura 5.41. Rendimientos de los productos de la fracción gas según número de carbonos, durante el hidrocrackeo catalítico. 5 % PS en masa (M_w 192000 $g \cdot mol^{-1}$) en decalina, $2,36 g_{Cat} \cdot L^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

La composición de la fracción gas es similar en los dos catalizadores, con hidrocarburos de tres carbonos mayoritariamente, seguido de los de cuatro

carbonos y, en muy baja proporción, compuestos de uno y dos carbonos. Sobre el tipo de hidrocarburos, se observa que son mayoritariamente parafinas y, en menor proporción, isoparafinas.

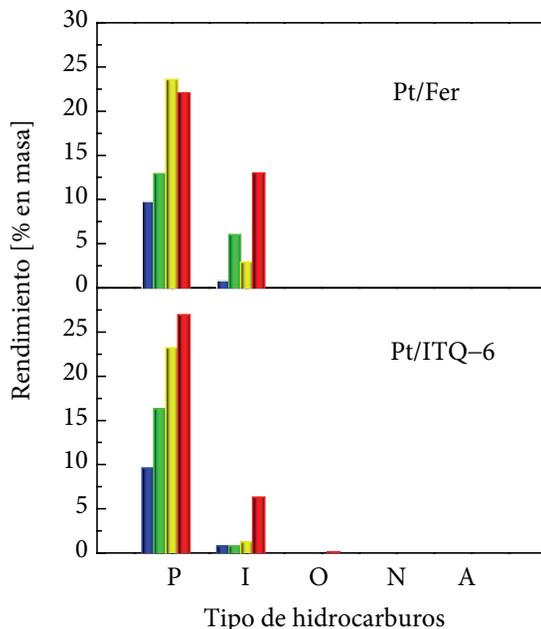


Figura 5.42. Rendimientos de los productos de la fracción gas según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5 % en masa de PS (M_w 192000 $g \cdot mol^{-1}$) en decalina, $2,36 g_{Cat} \cdot L^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

♻️ Fracción Gasolina (C_5-C_{11})

Como se evidencia en la Figura 5.40, esta fracción es la más importante en los productos de hidrocrqueo de PS sobre el Pt/Fer y Pt/ITQ-6. La disminución de

la fracción con la conversión sugiere alta reactividad de los hidrocarburos de esta fracción para producir moléculas más pequeñas.

La Figura 5.43 muestra la distribución de los compuestos de esta fracción en lo referente al número de carbonos. Se observa que sobre el Pt/ITQ-6 hay mayores rendimientos de productos C₅-C₇, que los obtenidos sobre el Pt/Fer. En ambos casos se observa que los compuestos de ocho carbonos son los mayoritarios.

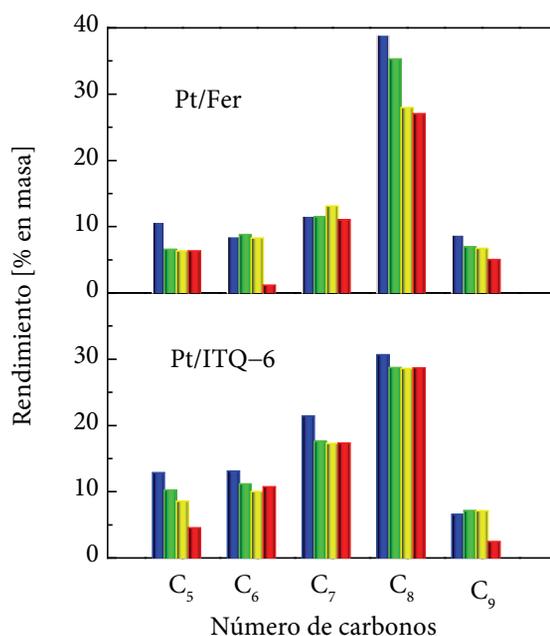


Figura 5.43. Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según número de carbonos durante el hidrocrackeo catalítico. 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

La Figura 5.44 muestra la distribución de productos de la fracción gasolina de acuerdo al tipo de hidrocarburo. En ella se observa que la composición

de los productos corresponde principalmente a naftenos, seguido de aromáticos. El catalizador Pt/ITQ-6 favorece las reacciones de hidrogenación frente al Pt/Fer.

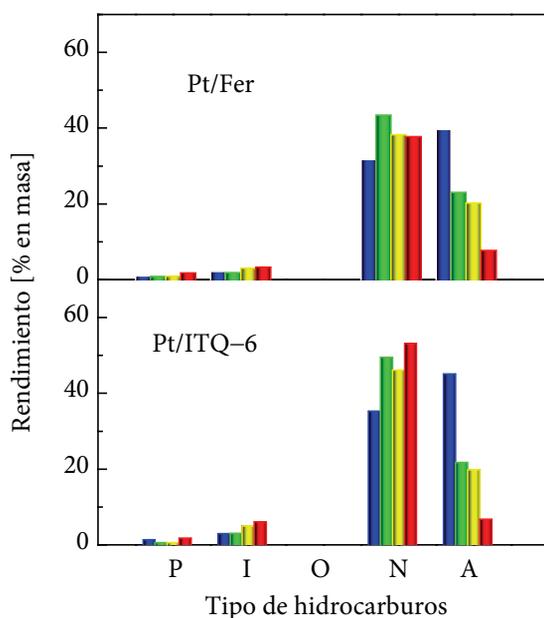


Figura 5.44. Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5 % en masa de PS (M_w 192000 g·mol⁻¹) en decalina, 2,36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

♻️ Fracción Gasóleo (C₁₂-C₂₀)

Como se observa en la Figura 5.40, esta fracción es la menos representativa de los productos. Sobre el catalizador Pt/ITQ-6 el rendimiento de esta fracción es menor en comparación con los resultados del Pt/Fer. Sobre su

composición, al igual que los resultados con otros catalizadores, los productos son oligómeros, específicamente dímeros y trímeros.

♻️ Reacciones Secundarias

Ciertas características de los catalizadores promueven las reacciones secundarias de transformación de aromáticos de acuerdo al mecanismo propuesto, y específicamente se han observado las funciones de hidrogenación y ruptura de anillo por parte de los catalizadores.

La función de hidrogenación de los catalizadores bifuncionales Pt/Fer y Pt/ITQ-6 se presenta en la Figura 5.45. Se observa un comportamiento similar, en todo el rango de temperaturas de operación. En este caso, al ser zeolitas de la misma familia, y a pesar de que la ITQ-6 presenta muy baja microporosidad, no hay diferencia en este aspecto y por tanto la función de hidrogenación obedece a los centros metálicos.

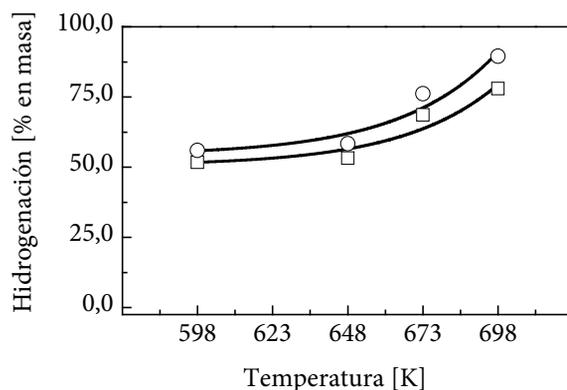


Figura 5.45. Rendimientos de las reacciones secundarias de hidrogenación en el hidrocrackeo de PS. Clave: □, Pt/Fer; ○, Pt/ITQ-6

Por otro lado, la Figura 5.46 muestra rendimientos de la función de hidrocrqueo, que en este caso son reacciones de apertura de anillos aromáticos, dada la naturaleza de la materia prima. En el rango de temperaturas del estudio no se observan diferencias significativas.

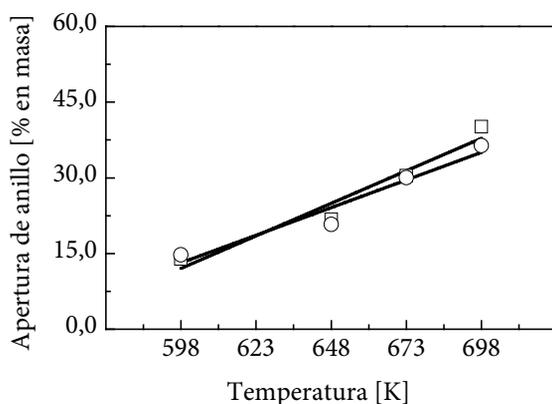


Figura 5.46. Rendimientos de las reacciones secundarias de apertura de anillo en el hidrocrqueo de PS. Clave: □, Pt/Fer; ○, Pt/ITQ-6

Al igual que en caso de los catalizadores bifuncionales sobre HZSM5, la pérdida de microporosidad que experimentan los catalizadores de alta superficie externa, no afecta a la selectividad de forma que imprime cada tipo de zeolita y por tanto la selectividad hacia reacciones secundarias no se ve afectada.

5.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se han comprobado con éxito las estrategias sugeridas en la bibliografía para la obtención de zeolitas de alta superficie externa, como son la síntesis de materiales nanocristalinos y la de materiales deslaminados. Se han obtenido así las zeolitas h-HZSM5, de morfología jerárquica, e ITQ-6, de

morfología laminar. De forma general, las zeolitas h-HZSM5 e ITQ-6 se caracterizan por su alta superficie externa, mayor diámetro promedio de mesoporos y menor acidez que sus respectivos materiales de referencia, de naturaleza microporosa, HZSM5 y Ferrierita.

Los catalizadores bifuncionales Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6 muestran velocidades iniciales másicas y molares superiores a las obtenidas sobre los catalizadores Pt/HZSM5 y Pt/Ferrierita, que se usaron como referencia, respectivamente.

La diferencia en el comportamiento cinético se atribuye principalmente a que los catalizadores Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6 se caracterizan por una mayor accesibilidad a los centros activos debido a sus morfologías, donde se ha incrementado la superficie mesoporosa y externa en detrimento de la superficie microporosa, en comparación con sus catalizadores de referencia.

Los procesos de síntesis de zeolitas de alta superficie externa conllevan, estructuralmente, una destrucción de centros ácidos Brønsted con respecto a catalizadores del mismo tipo con mayor microporosidad. Sin embargo, en las reacciones de hidrocraqueo de macromoléculas, esta característica es compensada por el incremento de accesibilidad a los centros activos, que supone una mayor superficie externa, y el mayor diámetro promedio de poro que presentan este tipo de catalizadores.

En catalizadores basados en zeolitas HZSM5 y Ferrierita, que presentan microporos estrechos que impiden la difusión interna de la molécula sonda DTBPy, el análisis de accesibilidad a sus centros Brønsted, determinado mediante

FTIR de DTBPy adsorbida, constituye una buena base para la evaluación de las velocidades iniciales específicas por centro Brønsted accesible.

Las velocidades específicas iniciales, másicas y molares, por centro Brønsted accesible, calculadas con los resultados de accesibilidad de la DTBPy, para los catalizadores Pt/h-HZSM5, Pt/ITQ6, Pt/HZSM5 y Pt/Ferrierita, son muy similares, lo que pone de manifiesto que, efectivamente, la accesibilidad de la DTBPy en este tipo de zeolitas es proporcional a la accesibilidad real que tienen las macromoléculas de PS durante el proceso de hidrocrqueo.

La similitud en selectividad observada entre zeolitas del mismo tipo permite confirmar dos aspectos: i) que la selectividad de forma propia de cada tipo de zeolita es tan importante como los centros activos de los catalizadores bifuncionales y todos ellos son responsables de la amplia distribución de productos; y ii).a pesar de la pérdida de microporosidad que experimentan los catalizadores de alta superficie, Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6, respecto a sus referencias, Pt/HZSM5 y Pt/Fer, su actividad en reacciones secundarias no se ve afectada.

CAPÍTULO 6

HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO RESIDUAL

6 HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO RESIDUAL

En los Capítulos 4 y 5 se han probado catalizadores de alta superficie externa, cuya morfología permite mayor accesibilidad a los centros activos por parte de las moléculas de poliestireno virgen durante el proceso de hidro craqueo. Sin embargo, para tener en cuenta el hidro craqueo como proceso viable dentro del esquema de gestión de los residuos plásticos, se deben evaluar los catalizadores estudiados previamente en el proceso de hidro craqueo bajo las mismas condiciones, pero usando plásticos reciclados.

De antemano, se conoce que los plásticos reciclados, incluso después de la separación de residuos, no presentan el mismo nivel de pureza que un plástico virgen, debido a los aditivos y otras impurezas que arrastran durante diferentes etapas de su ciclo de vida [288,289]. Estas impurezas pueden tener un efecto negativo en el procesamiento de los residuos mediante hidro craqueo, especialmente en aspectos relacionados con la desactivación por envenenamiento de los catalizadores utilizados.

En este capítulo de la tesis, se evalúan los mejores catalizadores de los capítulos anteriores, desde el punto de vista de la actividad en el proceso de hidro craqueo, manteniendo las condiciones de operación optimizadas en el Capítulo 3. Como alimentación se usó un poliestireno reciclado, suministrado por Gaiker-IK4 que, si bien no es representativo, nos permite iniciar con el estudio de

plásticos reciclados y en primera instancia determinar el verdadero potencial de los mejores catalizadores que se han preparado a lo largo de la tesis.

6.1 CARACTERIZACIÓN DE POLIESTIRENO

El poliestireno reciclado, de color negro, se recibió en forma de pastillas, que fueron posteriormente trituradas a 0,25-0,5 mm para caracterización y reacción.

6.1.1 FTIR de Poliestireno

Mediante esta técnica de espectrometría, aplicada a una película de poliestireno, se puede determinar el tipo de plástico del residuo estudiado. En la Figura 6.1, se presenta el espectro FTIR del poliestireno virgen y reciclado que se utilizó en este estudio. También se ha realizado un proceso de extracción del poliestireno de la matriz del material reciclado, aprovechando la solubilidad de este polímero en la decalina a temperatura ambiente.

En los espectros FTIR se observan una serie de picos, los cuales, de acuerdo con las bases de datos de polímeros, se relacionan con la vibración de determinados enlaces. Los picos en 700, 750 y 3070 cm^{-1} corresponden a los enlaces C-H en la posición de los bencenos monosustituidos, mientras que los picos a 1450, 1500, 1580, y 1600 cm^{-1} están relacionados con los enlaces C=C de los anillos aromáticos. Por lo tanto, el material reciclado contiene principalmente poliestireno. Sin embargo, dado que en el espectro del conjunto del material reciclado las intensidades de algunos picos no se corresponden con las demás curvas, se hace evidente que, además de poliestireno, hay aditivos que reducen la pureza del

polímero y, por otro lado, dificultan su caracterización directa mediante FTIR, ya que las pastillas del material reciclado tienen coloración negra y los espectros obtenidos son de calidad inferior respecto al material virgen.

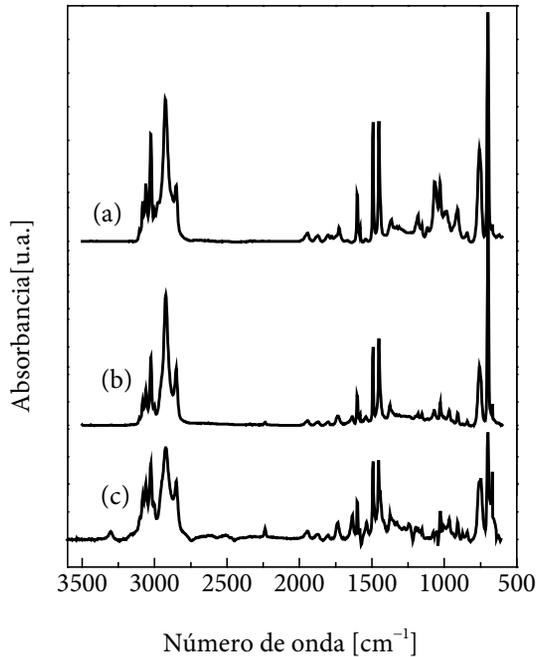


Figura 6.1. Espectros FTIR de: (a) PS virgen, (b) PS extraído de una muestra del reciclado por disolución en decalina a temperatura ambiente, (c) PS reciclado

6.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido del PS

En la Figura 6.2 se presentan las curvas de calorimetría diferencial de barrido del poliestireno residual y virgen. Estas curvas nos permiten confirmar la naturaleza del polímero reciclado, así como identificar algunos de los aditivos que contiene.

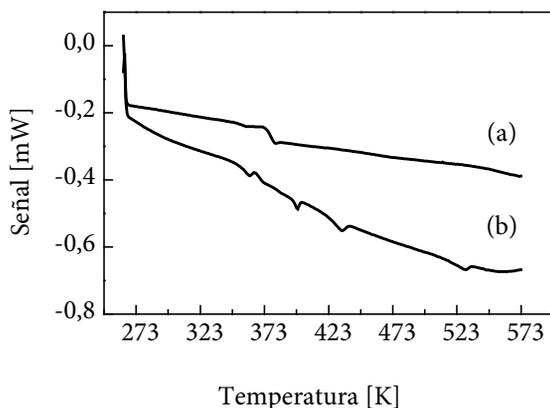


Figura 6.2. Análisis de calorimetría diferencial de barrido de: (a), PS virgen; (b), PS reciclado

Sobre la curva del PS virgen se observa un evento térmico a 378,4 K, asociado a la temperatura de transición vítrea de este material. La curva correspondiente al PS reciclado presenta múltiples eventos térmicos a 369,0, 403,8, 435,9 y 532,0 K. El primer evento a 369,0 K se puede asociar a la temperatura de transición vítrea del PS reciclado, situada 9 K por debajo de la observada en el PS virgen. Los siguientes picos, situados a 403,8 y 435,9 K, se asocian a las temperaturas de fusión de las cadenas de polímeros diferentes, como son: el polietileno de alta densidad, PEAD, y el polipropileno, PP, respectivamente. Finalmente, el evento a 532 K se puede asociar a reacciones de entrecruzamiento de las cadenas de polibutadieno, PB.

El análisis de DSC del material reciclado nos permite identificar algunos de los aditivos y/o contaminantes del polímero. De acuerdo con los resultados, se puede concluir que se trata de un poliestireno de alto impacto, HIPS, por la presencia del PB; con trazas de otros polímeros como el PP y PEAD.

6.1.3 Termogravimetría del Residuo

En la Figura 6.3 se presentan los resultados de los análisis termogravimétricos de los polímeros virgen y reciclado que utilizamos en este estudio. Se observa que en el termograma de PS virgen la pérdida de peso inicia en 555 K y termina en 745 K, alcanzando la máxima velocidad de degradación a 692 K. Por otro lado, el PS reciclado presenta un intervalo de temperatura más amplio para la degradación del material, 545–785 K, y su máxima velocidad de degradación se encuentra en 711 K, 19 K más alta que la del material virgen.

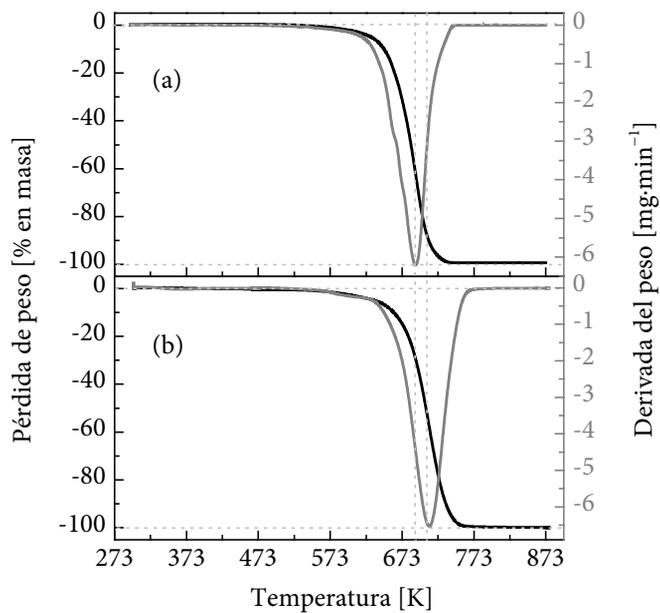


Figura 6.3. Análisis termogravimétricos del PS virgen (a) y reciclado (b)

El inicio de la degradación a temperatura más baja y un pequeño pico alrededor de 655 K, previo al del PS a 711 K, sugieren que hay aditivos e impurezas

presentes en el material reciclado. Este pico representa un 4,5 % del material total. Adicionalmente, es probable que el desplazamiento del pico que experimenta el material reciclado se deba a que se trata de poliestireno de alto impacto, así como a la presencia de aditivos, específicamente retardantes de llama e impurezas de otros polímeros que se descomponen a mayor temperatura [290].

6.1.4 Pesos Moleculares

El peso molecular del poliestireno virgen y reciclado calculados a partir de las cromatografías de permeación de gel se presenta en la Tabla 6.1. En ella se observa el M_w , el M_n y su respectiva polidispersividad. Se observa que el M_w del PS reciclado es ligeramente inferior al del polímero virgen; sin embargo, en términos de M_n , el tamaño molecular del polímero reciclado es mucho menor, indicando mayor heterogeneidad en cuanto a tamaño molecular, razón por la cual su polidispersividad es más alta en comparación con el PS virgen.

Tabla 6.1. Distribución de pesos moleculares del poliestireno

| | M_w [g·mol ⁻¹] | M_n [g·mol ⁻¹] | Polidispersividad |
|--------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| PS virgen | 198229 | 120018 | 1,65 |
| PS reciclado | 183647 | 75629 | 2,42 |

6.1.5 Análisis Elemental

A través de un análisis elemental se obtuvo una relación H/C de ambos polímeros, que se presenta en la Tabla 6.2. Se observa que el PS virgen presenta un valor muy cercano al teórico de 0,92, mientras que el PS reciclado presenta un valor mayor. Adicionalmente, se han observado trazas de N y O en este material. Es

posible que las diferencias en composición estén relacionadas con las impurezas del material reciclado.

Tabla 6.2. Relación H/C de poliestireno virgen y reciclado calculados por análisis elemental

| | C | H | N | O | Relación molar H/C |
|--------------|-------------|------|------|------|-----------------------|
| | [% en masa] | | | | |
| PS virgen | 93,96 | 7,49 | – | – | 0,95 |
| PS reciclado | 88,36 | 7,94 | 1,86 | 2,23 | 1,07 |

6.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad de los catalizadores de alta superficie externa, Pt/HBeta, Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6, fue evaluada en el hidro craqueo de poliestireno reciclado, bajo las mismas condiciones de operación de los capítulos anteriores, con el fin de comprobar su eficacia en la degradación de polímeros reciclados.

6.2.1 Conversión, M_n y Velocidades Iniciales

La Figura 6.4 muestra las conversiones de PS reciclado en el proceso de hidro craqueo sobre los catalizadores de alta superficie externa. Se observa que la conversión de PS reciclado sobre los catalizadores Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6 es similar, alcanzando un 92 % de conversión a la máxima temperatura de operación.

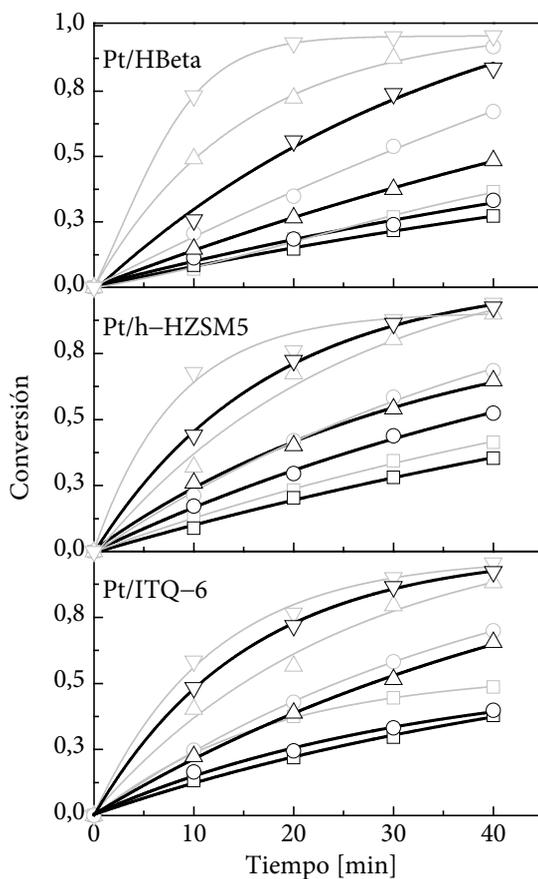


Figura 6.4. Evolución de la conversión frente al tiempo de hidrocrqueo catalítico. 5 % en masa de PS reciclado en decalina, 18 MPa, 1800 rpm, y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ ($230 \mu\text{m}$). Clave: \square , 598 K; \circ , 623 K; \triangle , 648 K; ∇ , 673 K; —, PS reciclado; - - -, PS virgen

En el caso del Pt/HBeta, la conversión alcanzada es ligeramente inferior a la de los otros catalizadores, con un máximo de 87 % a 673 K. Al comparar las conversiones del PS reciclado con las obtenidas con el PS virgen para los mismos catalizadores, se observa que en todos los casos el material reciclado presenta

conversions slightly lower during the hydrocracking process under the same operating conditions.

In Figure 6.5, the average molecular weights, expressed as M_n , of the recycled PS converted during catalytic hydrocracking are presented.

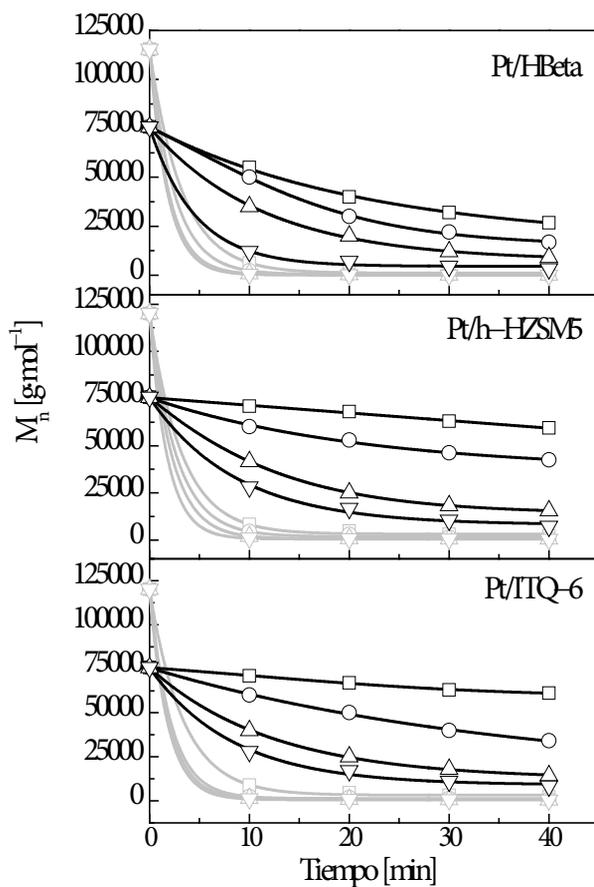


Figure 6.5. Evolution of M_n with the time of catalytic hydrocracking. 5% by mass of recycled PS in decalin, 18 MPa, 1800 rpm and 2.36 g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm). Key: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K; —, recycled PS; - - -, virgin PS

Se observa que el residuo de PS obtenido en las reacciones sobre Pt/HBeta tiene un M_n más bajo que el obtenido sobre Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ6, los cuales se comportan de forma similar. Específicamente, el residuo con peso molecular M_n más bajo que se obtuvo fue de $3295 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondiente al proceso sobre Pt/HBeta a 473 K, mientras que a la misma temperatura, sobre los catalizadores Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ6 se obtuvieron valores de 7304 y $8297 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Comparando los pesos moleculares M_n obtenidos en las reacciones del PS virgen y reciclado, para cada catalizador y bajo las mismas condiciones de operación, se observa que, a pesar de que el PS reciclado de partida tiene un peso molecular M_n inferior al PS virgen, a lo largo de las reacciones los pesos moleculares promedio M_n del PS reciclado son más altos que los correspondientes M_n del PS virgen.

La conversión obtenida con el PS reciclado y mostrada previamente en la Figura 6.4 se ha ajustado a la cinética de distribución continua de la misma forma que en los capítulos anteriores. Los ajustes para cada serie de temperatura y catalizador se presentan en la Figura 6.6, donde las pendientes de las líneas que pasan por el origen corresponden a las constantes cinéticas de las reacciones de ruptura de fin de cadena, k_s .

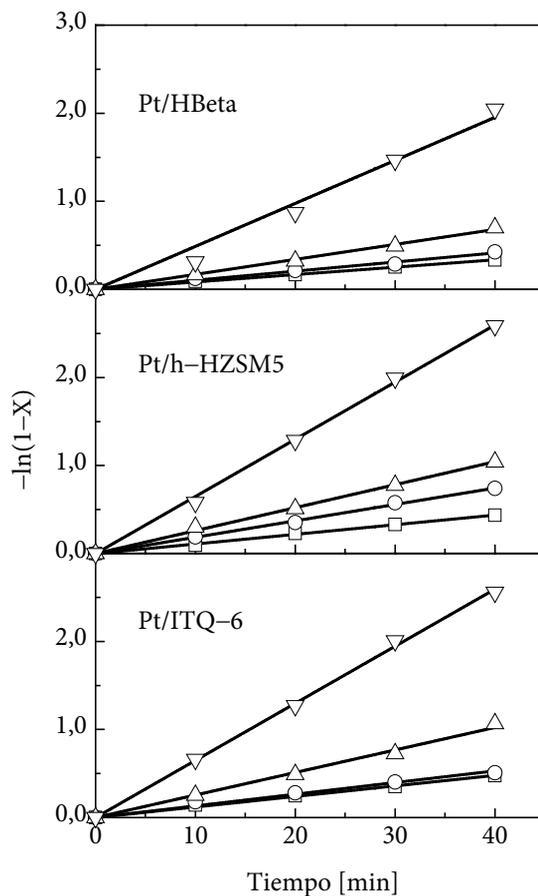


Figura 6.6. Ajuste de los datos de conversión en el hidro craqueo catalítico a la cinética de distribución continua. 5 % en masa de PS reciclado en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}} \cdot \text{L}^{-1}$ (230 μm). Clave: \square , 598 K; \circ , 623 K; \triangle , 648 K; ∇ , 673 K

Los datos de M_n de la Figura 6.5 también se han linealizado, de acuerdo con la cinética de distribución continua ya descrita, y cuya representación se hace en la Figura 6.7. En este caso, las constantes de las líneas corresponderían a las constantes cinéticas de ruptura aleatoria, k_r .

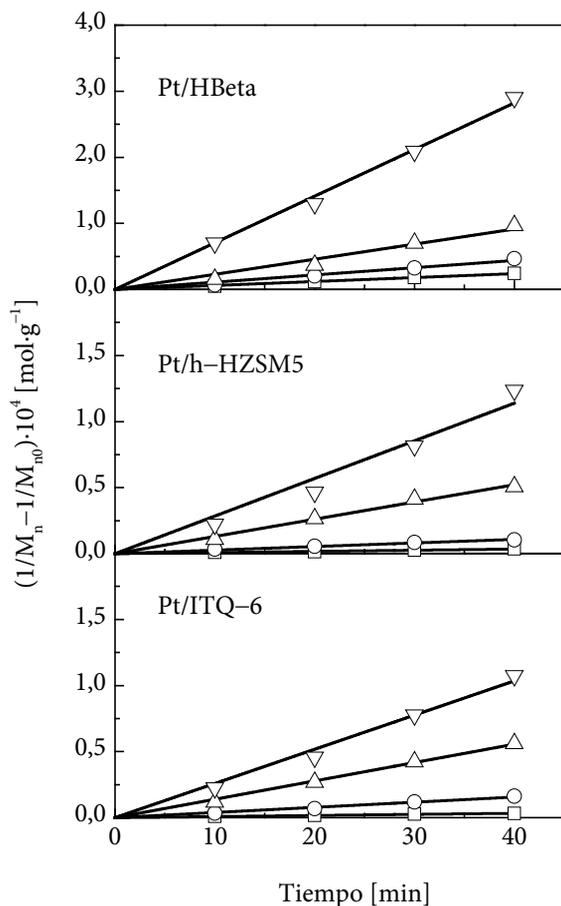


Figura 6.7. Ajuste de los datos de M_n del hidrocrackeo catalítico a la cinética de distribución continua. 5 % en masa de PS reciclado ($M_w=183647$ g·mol⁻¹) en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36$ g_{Cat}·L⁻¹ (230 μm). Clave: □, 598 K; ○, 623 K; △, 648 K; ▽, 673 K

En la Tabla 6.3 se muestran las constantes cinéticas determinadas con los datos experimentales para los dos tipos de reacciones que describen de forma general el proceso de hidrocrackeo del PS reciclado. A su vez, para cada tipo de reacción, las constantes cinéticas se ajustan a la ecuación de Arrhenius en su forma linealizada, como lo muestra la Figura 6.8.

Tabla 6.3. Constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria, k_r , y de ruptura de fin de cadena, k_s , para el hidrocrqueo de PS reciclado

| Catalizador | | 598 K | 623 K | 648 K | 673 K |
|-------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Pt/HBeta | k_s, min^{-1} | $8,40 \cdot 10^{-3}$ | $1,03 \cdot 10^{-2}$ | $1,70 \cdot 10^{-2}$ | $4,80 \cdot 10^{-2}$ |
| | $k_r, \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $5,97 \cdot 10^{-7}$ | $1,10 \cdot 10^{-6}$ | $2,28 \cdot 10^{-6}$ | $7,06 \cdot 10^{-6}$ |
| Pt/h-HZSM5 | k_s, min^{-1} | $1,09 \cdot 10^{-2}$ | $1,86 \cdot 10^{-2}$ | $2,61 \cdot 10^{-2}$ | $6,49 \cdot 10^{-2}$ |
| | $k_r, \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $8,77 \cdot 10^{-8}$ | $2,71 \cdot 10^{-7}$ | $1,30 \cdot 10^{-6}$ | $2,85 \cdot 10^{-6}$ |
| Pt/ITQ-6 | k_s, min^{-1} | $1,20 \cdot 10^{-2}$ | $1,30 \cdot 10^{-2}$ | $2,56 \cdot 10^{-2}$ | $6,48 \cdot 10^{-2}$ |
| | $k_r, \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ | $8,23 \cdot 10^{-8}$ | $3,09 \cdot 10^{-7}$ | $1,39 \cdot 10^{-6}$ | $2,59 \cdot 10^{-6}$ |

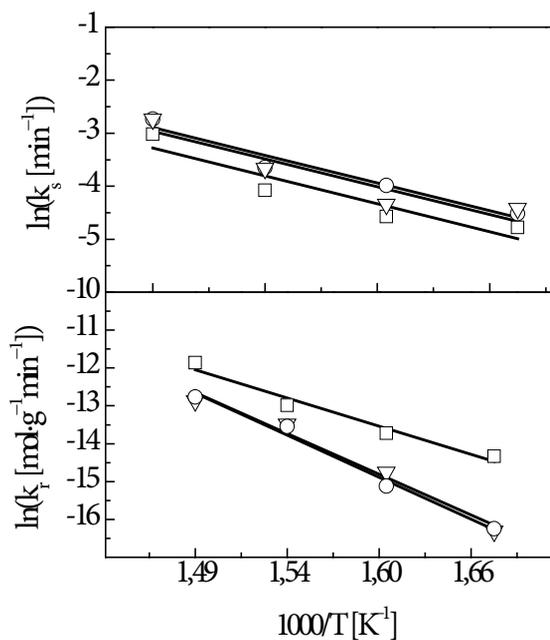


Figura 6.8. Ajuste de las constantes cinéticas de ruptura de fin de cadena, k_s , y ruptura aleatoria de cadena, k_r , a la ecuación de Arrhenius. Clave: \square , Pt/HBeta; \circ , Pt/h-HZSM5; ∇ , Pt/HZSM5

Con el ajuste de las constantes cinéticas de las reacciones de ruptura aleatoria y de fin de cadena se obtienen los parámetros cinéticos para cada catalizador que se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Parámetros cinéticos del ajuste a la ecuación de Arrhenius de las reacciones de hidro craqueo de poliestireno reciclado

| Catalizador | Ruptura aleatoria de cadena | | Ruptura de fin de cadena | |
|-------------|--|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| | A_r [mol·g ⁻¹ ·min ⁻¹] | E_{ar} [kJ·mol ⁻¹] | A_s [min ⁻¹] | E_{as} [kJ·mol ⁻¹] |
| Pt/HBeta | 1,50·10 ³ | 108 | 2,82·10 ⁴ | 75,7 |
| Pt/h-HZSM5 | 9,88·10 ⁶ | 161 | 4,16·10 ⁴ | 75,7 |
| Pt/ITQ6 | 4,32·10 ⁶ | 156 | 3,95·10 ⁴ | 75,8 |

Incorporando las constantes cinéticas experimentales, junto a las condiciones iniciales de la reacción, a las Ecuaciones 2.33 y 2.37, se calculan las velocidades iniciales molares y másicas que se presentan en la Figura 6.9.

Se observa que las velocidades iniciales másicas de hidro craqueo del PS reciclado sobre catalizadores bifuncionales de alta superficie externa son del mismo orden de magnitud. Tan solo se nota que es ligeramente más baja para el Pt/HBeta en comparación con la del Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6, en concordancia con lo observado previamente al comparar las conversiones.

Con respecto a las velocidades iniciales molares, se observa que el comportamiento es contrario al caso de las velocidades iniciales másicas. Si bien es cierto que los valores de velocidad molar son del mismo orden de magnitud, en este caso el Pt/HBeta presenta una velocidad inicial molar superior a la exhibida por los otros catalizadores, Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6, tal como ya se había notado en el comportamiento del M_n .

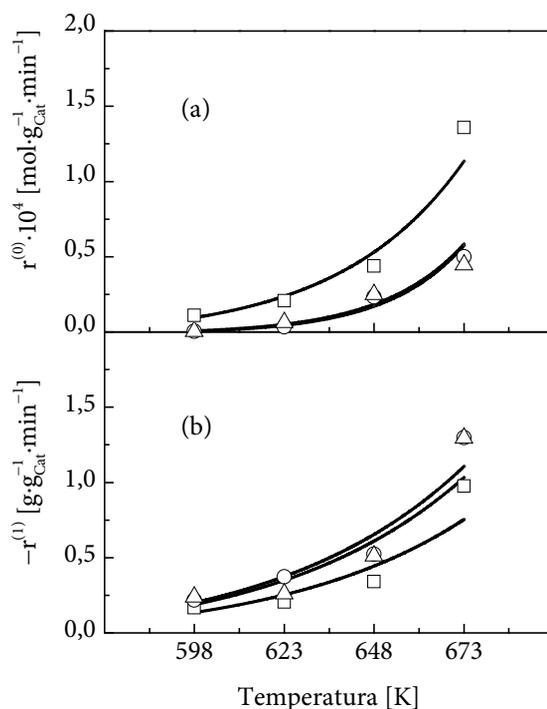


Figura 6.9. Velocidades iniciales: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo de PS reciclado. 5 % en masa de PS en decalina, 18 MPa, 1800 rpm y $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}} \cdot \text{L}^{-1}$ (230 μm). Clave: \square , Pt/HBeta; \circ , Pt/h-HZSM5; \triangle , Pt/ITQ-6; —, Modelo

Para efectos de comparación, en la Figura 6.10 se presentan las velocidades iniciales másicas y molares tanto del PS virgen como del reciclado, para los catalizadores Pt/HBeta, Pt/h-HZSM5 y PT/ITQ-6; obtenidas bajo las mismas condiciones de operación. Se observa claramente que las velocidades iniciales molares del PS reciclado son muy bajas en comparación con las obtenidas para el material virgen; sin embargo, el orden de actividad de los catalizadores en las reacciones de ruptura aleatoria se mantiene en cada serie, de la siguiente forma: Pt/HBeta > Pt/h-HZSM5 > Pt/ITQ-6.

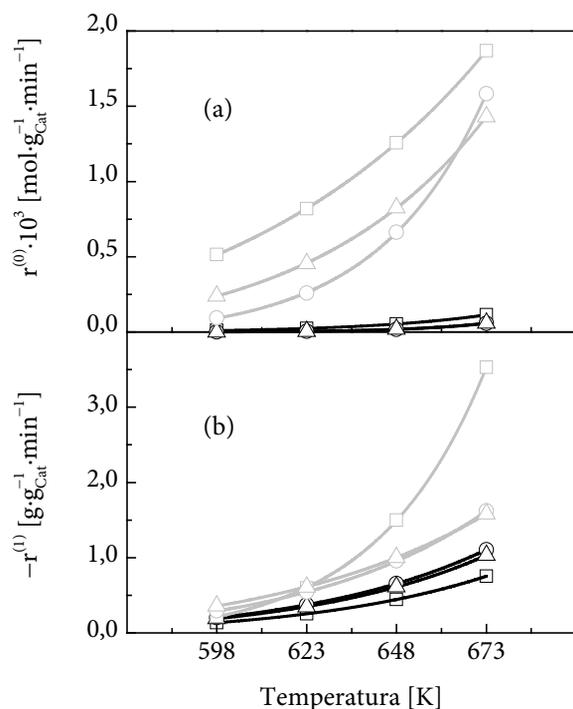


Figura 6.10. Comparación de velocidades iniciales: (a), molar y (b), másica del hidrocrqueo del PS virgen y reciclado. Clave: PS reciclado: □, Pt/HBeta; ○, Pt/h-HZSM5; △, Pt/ITQ-6. PS virgen: □, Pt/HBeta; ○, Pt/h-HZSM5; △, Pt/ITQ-6

Por otro lado, las velocidades iniciales másicas sobre los catalizadores Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6 son similares tanto para el PS reciclado como el virgen, y los valores de velocidad caen ligeramente cuando se usa el PS reciclado. Por el contrario, con el Pt/HBeta se presenta una considerable caída de la velocidad inicial másica cuando se procesa el PS reciclado. Este último catalizador pasó de ser el mejor en velocidad másica con PS virgen a convertirse en el peor con PS reciclado.

De forma global, las reacciones de ruptura aleatoria se ven desfavorecidas en los tres catalizadores con el PS reciclado, mientras que las velocidades de ruptura de fin de cadena se mantienen en el mismo orden de magnitud para los catalizadores Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6 y se desfavorecen sobre el Pt/HBeta. Es probable que las diferencias de actividad catalítica observadas en el hidrocrqueo de PS virgen y reciclado guarden relación con la forma molecular del polímero en las disoluciones. El poliestireno reciclado, a pesar de tener menor M_n que el PS virgen, probablemente no es lineal debido a las ramificaciones de las cadenas y el entrecruzamiento con el PB, por lo cual el PS reciclado no forma el mismo sistema de ovillos independientes con el cual se modeló el PS virgen en el Capítulo 3.

Es altamente probable que la caída evidenciada en la reacciones de ruptura aleatoria se deba a que la accesibilidad de las moléculas de PS reciclado hasta los centros activos de los catalizadores sea menor que la que se presenta con un PS virgen de comportamiento ideal.

6.2.2 Selectividad

La Figura 6.11 muestra la evolución de las fracciones de gasóleo, gasolina y gas frente a la conversión obtenida durante el hidrocrqueo de PS reciclado, para los catalizadores de alta superficie externa. En los tres casos se observa un comportamiento similar, con la fracción gasolina como producto principal pero decreciendo con el avance de la conversión, mientras que las fracciones de gasóleo y gas crecen. La composición de cada una de las fracciones se discute a continuación.

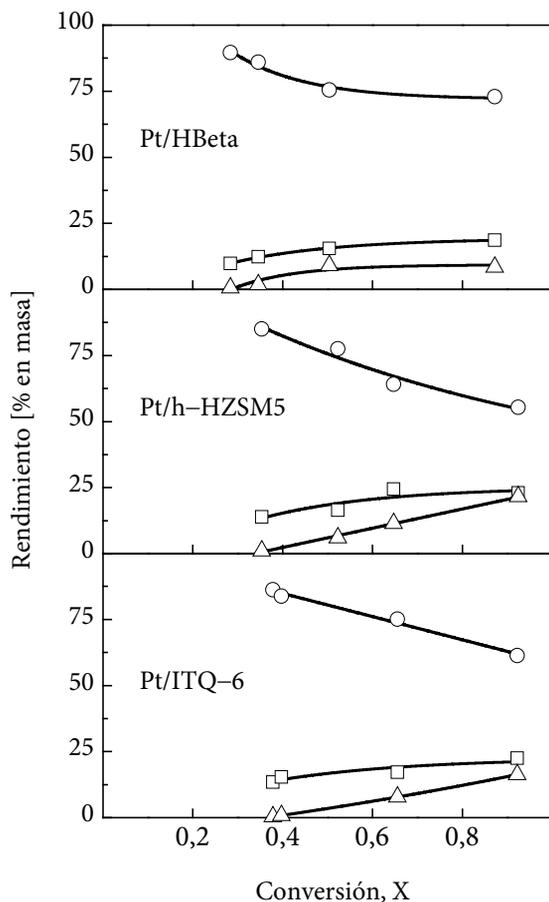


Figura 6.11. Rendimiento de las fracciones de producto: □, Gas; ○, Gasolina; △; Gasóleo; en función de la conversión durante el hidrocrqueo catalítico de PS reciclado. 5 % PS en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}} \cdot \text{L}^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min

♻️ Fracción Gas ($\text{C}_1\text{-C}_4$)

La fracción de gas se incrementa de forma similar en los tres catalizadores; sin embargo, sobre el Pt/h-HZSM5 la fracción es del 25 % en masa, hasta un 6 % más alta que la observada en los otros catalizadores. La composición

de la fracción según el número de carbonos se muestra en la Figura 6.12 y según el tipo de hidrocarburo en la Figura 6.13.

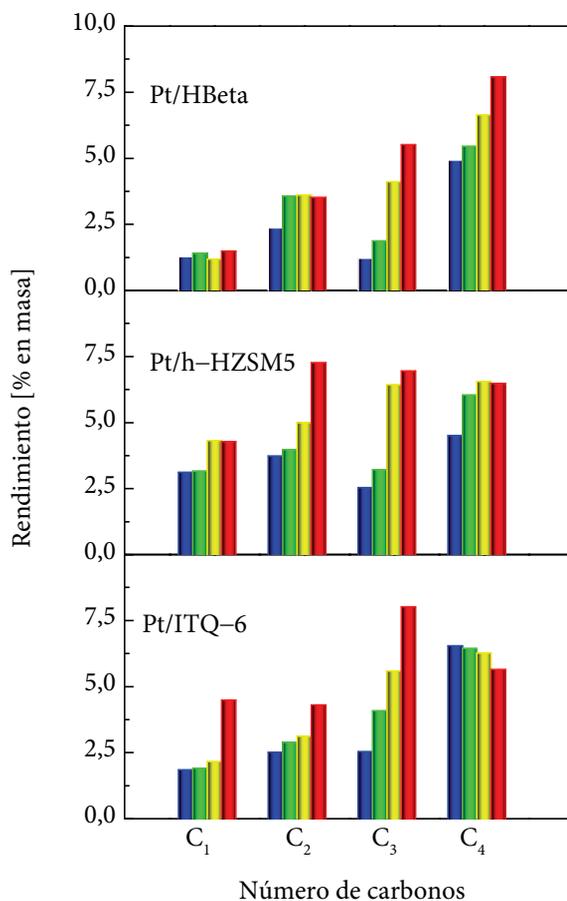


Figura 6.12. Rendimientos de los productos de la fracción gas según número de carbonos, durante el hidro craqueo catalítico. 5 % PS reciclado en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

Al igual que en el PS virgen, la fracción gas contiene principalmente compuestos de 3 y 4 carbonos; sin embargo, hay mayor rendimiento de C₁ y C₂ que

en el hidrocrqueo de PS virgen; probablemente por la presencia de impurezas de otro tipo de polímeros.

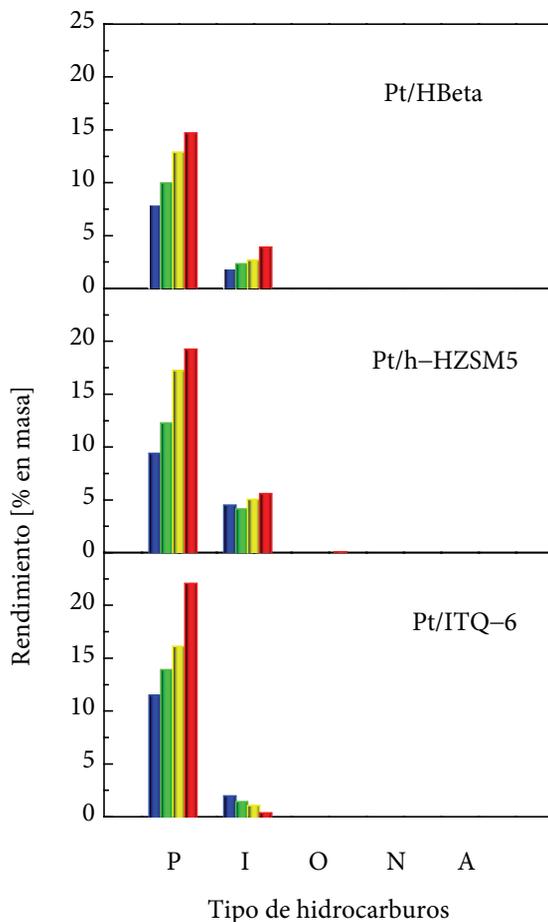


Figura 6.13. Rendimientos de los productos de la fracción gas según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5 % PS reciclado en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{L}^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

La composición de la fracción gas según el tipo de hidrocarburo es similar en los tres casos, con predominio de las parafinas. De forma general, las pequeñas diferencias en la distribución de productos de la fracción gas se deben a la selectividad de forma y la acidez propias de cada catalizador.

♻️ **Fracción Gasolina (C₅-C₁₁)**

La fracción gasolina es la más alta en los tres casos, sin embargo se observa que decrece siguiendo el orden: Pt/h-HZSM5 > Pt/ITQ-6 > Pt/HBeta. Hay una diferencia considerable en los rendimientos de esta fracción, probablemente relacionada con las reacciones secundarias de transformación de aromáticos, que se ven favorecidas por los catalizadores que presentan los microporos más estrechos. La Figura 6.14 muestra la composición de acuerdo al número de carbonos, y la Figura 6.15 lo hace de acuerdo al tipo de hidrocarburo.

Se observa que en el caso del Pt/ITQ-6 y Pt/h-HZSM5, catalizadores de microporo estrecho, hay mayor rendimiento de productos C₈, y bajos rendimientos de C₅ a C₇. Es probable que esta distribución se deba a problemas de difusión de los compuestos de más de ocho carbonos en los microporos de estos catalizadores, mientras que los menores de C₈ sí reaccionan para formar gases. En el caso del Pt/HBeta el producto mayoritario es el C₆. En este caso no hay problemas de difusión interna, por lo que los hidrocarburos más grandes de esta fracción sí reaccionan hasta C₆.

En cuanto al tipo de hidrocarburo, la fracción consiste en una mezcla de naftenos y aromáticos pero, debido a las condiciones de operación y a la acción de los centros metálicos, las reacciones de hidrogenación se han visto favorecidas.

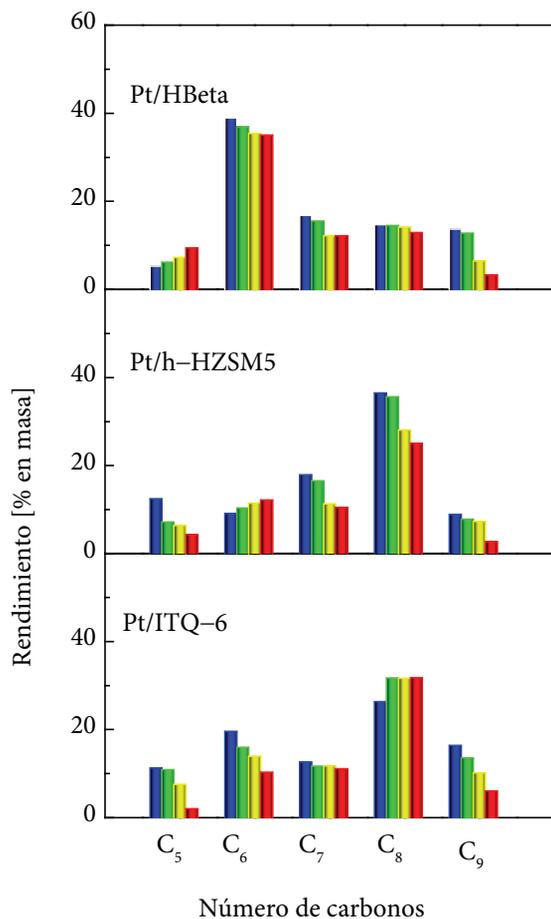


Figura 6.14. Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según número de carbonos durante el hidrocrqueo catalítico. 5 % PS reciclado en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ ($230 \mu\text{m}$), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

♻️ Fracción Gasóleo (C₁₂–C₂₀)

Como se ha mencionado previamente, los productos de la fracción gasóleo son oligómeros, específicamente dímeros y trímeros producidos en las

reacciones de fin de cadena. En los tres casos, el rendimiento se incrementa con la conversión, lo que sugiere baja reactividad de estos productos sobre catalizadores de elevada superficie externa.

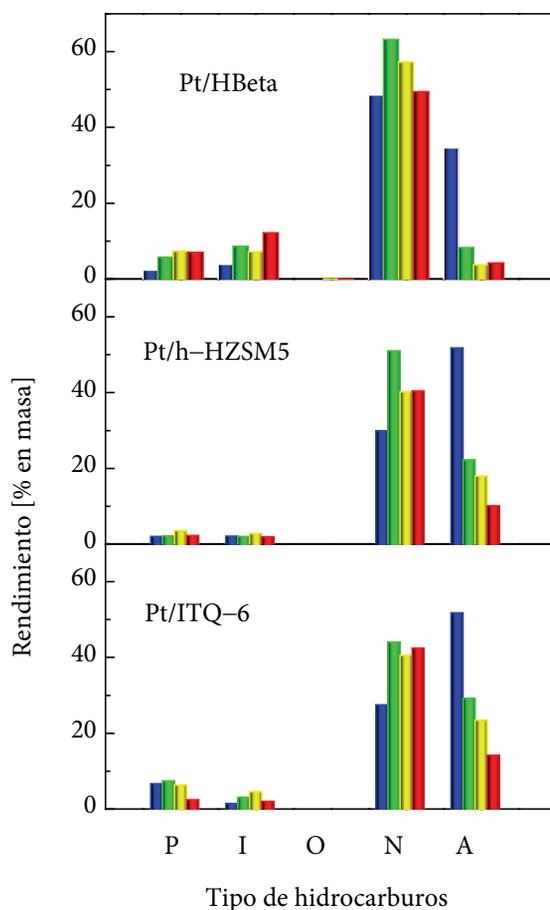


Figura 6.15. Rendimientos de los productos de la fracción gasolina según el tipo de hidrocarburos durante el hidrocrqueo catalítico. Parafinas (P), Isoparafinas (I), Olefinas (O), Naftenos (N) y Aromáticos (A). 5 % PS reciclado en decalina, $2,36 \text{ g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ (230 μm), 18 MPa, 1800 rpm y 40 min. Clave: ■, 598 K; ■, 623 K; ■, 648 K; ■, 673 K

♻️ Reacciones Secundarias

La función de hidrogenación de los catalizadores de alta superficie externa en el hidrocrqueo de PS residual se presenta en la Figura 6.16. Se observa que el catalizador Pt/HBeta mantiene la actividad en este tipo de reacciones, tal como se observó con el hidrocrqueo de PS virgen. Por otro lado, el Pt/h-HZSM5 y el Pt/ITQ-6 tienen un comportamiento similar. La diferencia en esta función probablemente esté asociada en gran medida al tamaño de microporo de los catalizadores, el cual sigue el orden Pt/HBeta > Pt/h-HZSM5 > Pt/ITQ-6.

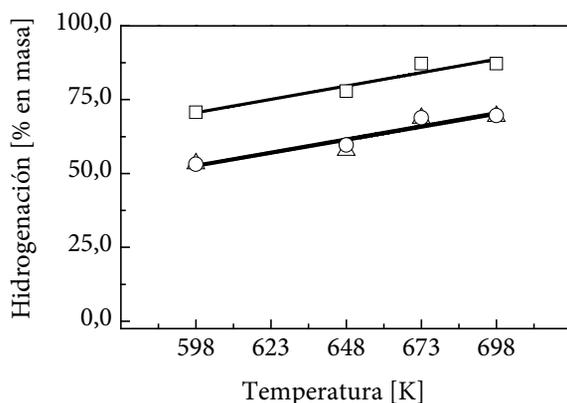


Figura 6.16. Rendimientos de las reacciones secundarias de hidrogenación en el hidrocrqueo de PS. Clave: □, Pt/HBeta; ○, Pt/h-HZSM5; △, Pt/ITQ-6

Con respecto a la función de hidrocrqueo referido a reacciones secundarias, y específicamente reacciones de apertura de anillo, la Figura 6.17 muestra su evolución con la temperatura para los diferentes catalizadores en el procesamiento del PS residual.

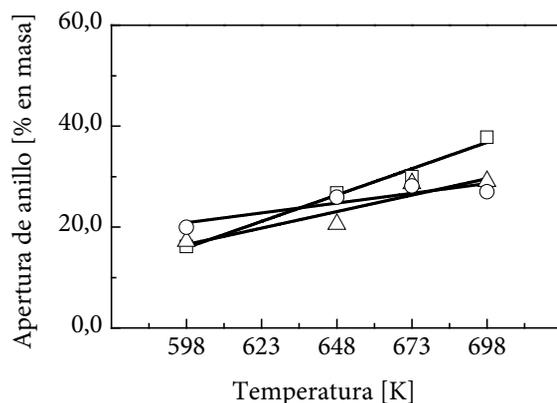


Figura 6.17. Rendimientos de las reacciones secundarias de apertura de anillo en el hidrocrqueo de PS. Clave: □, Pt/HBeta; ○, Pt/h-HZSM5; △, Pt/ITQ-6

Se observa que el Pt/HBeta presenta una actividad ligeramente mayor en reacciones de apertura de anillos bencénicos, mientras que el Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6 se comportan de forma similar. La mayor función de hidrocrqueo del Pt/HBeta se debe a que en este tipo de reacciones toman parte los centros ácidos y metálicos de los catalizadores, y este catalizador presenta la mayor acidez Brønsted.

6.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha realizado un estudio para determinar la efectividad de los catalizadores de alta superficie externa en el hidrocrqueo de un residuo de PS. Para tal fin se han comparado el comportamiento cinético del PS virgen y residuo para cada catalizador. Previamente se realizó una caracterización de los polímeros para relacionar sus propiedades con los resultados cinéticos.

La caracterización del material reciclado ha permitido confirmar la naturaleza del plástico como poliestireno de alto impacto, con un M_n menor y

mayor polidispersividad que el PS virgen usado en el hidro craqueo. También se han identificado impurezas relacionadas con otro tipo de plásticos como el PP y el PEAD, y se han cuantificado heteroátomos como N y O a nivel de trazas.

En general, las velocidades de iniciación másica y molar, calculadas para el hidro craqueo de PS reciclado, son inferiores a las obtenidas sobre los mismos catalizadores y bajo las mismas condiciones de operación en el proceso con PS virgen. La disminución de la actividad catalítica sobre los materiales reciclados fue más notoria en las reacciones de ruptura aleatoria de cadena, y se ha relacionado con la morfología de las moléculas de PS de alto impacto. Este polímero, a diferencia del PS virgen, presenta entrecruzamiento en las cadenas por acción del polibutadieno, y por tanto la interacción entre PS y superficie de catalizador es menor.

CAPÍTULO 7

RESUMEN Y CONCLUSIONES

7 RESUMEN Y CONCLUSIONES

7.1 RESUMEN

Los procesos de craqueo de cadenas grandes de hidrocarburos, utilizados convencionalmente en refinerías de crudo, han servido de inspiración a numerosos trabajos de investigación que ven promisorios este tipo de procesos como alternativas de valorización de los residuos plásticos. Los procesos de valorización se encuentran enmarcados dentro de una estrategia común Europea que tiene como objetivo mitigar los problemas ambientales generados por el vertido incontrolado de los plásticos post-consumo.

El hidro craqueo de residuos plásticos es un proceso complejo, ya que para ser más efectivo requiere del uso de catalizadores bifuncionales, en un sistema de reacción en tres fases. Esta tesis aborda este reto tomando como plástico modelo el poliestireno (PS), debido a que se encuentra ampliamente en diferentes tipos de residuos plásticos, a su fácil disolución a temperatura ambiente en algunos compuestos orgánicos, y a la facilidad de análisis mediante cromatografía de permeación de gel, lo que permite un seguimiento de las reacciones de degradación. Este primer trabajo del grupo de investigación en el área de valorización de residuos plásticos mediante hidro craqueo, tiene como objetivo optimizar las condiciones de operación del proceso y sentar las bases en temas relacionados con las reacciones de hidro craqueo tales como la transferencia de

materia, el mecanismo de las reacciones implicadas, y la cinética. Posteriormente, se han aplicado estos conocimientos a estudios de hidrocraqueo de PS sobre diferentes catalizadores.

El hidrocraqueo de PS se ha estudiado en un sistema experimental que consta de un reactor autoclave que permite el control de la temperatura, la presión, y los flujos de entrada y salida. El análisis del PS residual se realizó mediante cromatografía de permeación de gel, mientras que los productos líquidos y gases se analizaron por cromatografía de gases.

En primera instancia, se ha realizado un estudio del mecanismo de reacción de hidrocraqueo de PS, siguiendo la reacción a diferentes tiempos de operación y analizando los productos obtenidos. También se ha comparado el proceso con y sin catalizador para determinar el efecto del catalizador en el proceso. Combinando los resultados obtenidos, en lo referente a la evolución del peso molecular del PS y de los productos de reacción líquidos y gases, con la conversión, se ha propuesto un mecanismo de hidrocraqueo que pretende explicar el proceso de degradación del PS.

El conjunto del mecanismo propuesto para la degradación del PS mediante hidrocraqueo, se ha simplificado en grupos de tipos de reacciones y se ha propuesto una cinética de distribución continua. Los datos de conversión y peso molecular promedio en número del residuo de PS, M_n , obtenidos a diferentes temperaturas, se han ajustado a las ecuaciones cinéticas propuestas, permitiendo la obtención de constantes y parámetros cinéticos que pueden ser usados para el cálculo de las velocidades iniciales de hidrocraqueo.

Se ha realizado una combinación de un diseño de experimentos y cálculos teóricos para determinar las implicaciones del transporte de masa en el sistema de reacción. Éste incluyó estudios del efecto de variables de operación como: la presión de H₂, la concentración de PS en disolución, la velocidad de agitación, la concentración de catalizador, el peso molecular del PS y el tamaño de partícula del catalizador, en el proceso de hidrocrqueo; y la estimación de propiedades fisicoquímicas y de transporte de las disoluciones en cada caso. Los resultados, además de contribuir a la comprensión del proceso, han permitido determinar las condiciones de operación para nuestro sistema experimental, en las cuales se minimizan las resistencias de transferencia de masa de las etapas de difusión externa: gas-líquido y líquido-sólido. El análisis de los resultados de hidrocrqueo catalítico bajo las condiciones de operación optimizadas tan solo es función de las características del catalizador, que influyen en la etapa de difusión interna.

Se prepararon catalizadores bifuncionales sobre diferentes soportes ácidos, Al₂O₃, HZSM5, HBeta y HY, y con función metálica de 0,5 % en masa de Pt, para el hidrocrqueo de PS virgen. Los catalizadores bifuncionales se caracterizaron mediante: fisisorción de N₂ y SEM para conocer sus propiedades texturales y morfología; TPD de NH₃, FTIR de piridina y 2,6-di-*terc*-butilpiridina adsorbidas, para determinar las propiedades ácidas; e ICP, XPS, TEM y FTIR de CO adsorbido, para estudiar la función metálica.

Las reacciones de hidrocrqueo catalítico y térmico de PS de referencia, se realizaron bajo las condiciones de operación optimizadas previamente, y los resultados se ajustaron a la cinética de distribución continua. Posteriormente, se relacionó el comportamiento cinético con las características del catalizador.

Adicionalmente, se ha determinado el efecto de algunas propiedades de los catalizadores en la selectividad de los productos.

Una vez conocidas las ventajas de los catalizadores ácidos con alta superficie externa, se han sintetizado dos zeolitas siguiendo estrategias diferentes pero que tienen como resultado final soportes con alta superficie externa. En primer lugar, se sintetizó la zeolita jerárquica, h-HZSM5, que consiste en nanocristales aglomerados por un agente silanizante, y la ITQ-6, que es una zeolita deslaminada, preparada a partir del precursor PREFER, el cual es sometido a procesos de hinchado y deslaminado. Como materiales de referencia para estas zeolitas se utilizaron la zeolita HZSM5 microporosa y la Ferrierita que se obtiene por calcinación directa del PREFER. La síntesis de los materiales preparados se confirmó mediante DRX.

Con los soportes de alta superficie y sus respectivas referencias se prepararon catalizadores bifuncionales, con el mismo contenido teórico en masa de Pt, 0,5 %, se caracterizaron de forma similar que la serie anterior y se determinó su cinética bajo las condiciones optimizadas. Se compararon el comportamiento cinético y la selectividad entre zeolitas del mismo tipo y los resultados se asociaron a sus características.

Finalmente, con los catalizadores bifuncionales de alta superficie que presentaron mayor actividad en el hidrocraqueo de PS virgen, se realizó un estudio bajo las mismas condiciones de reacción, pero usando un PS residual, con el fin de evaluar la respuesta de estos catalizadores ante una alimentación de un plástico reciclado real. El PS reciclado se caracterizó mediante FTIR, DSC, GPC, termogravimetría y análisis elemental, para determinar su naturaleza y posibles

aditivos y/o impurezas. Posteriormente se obtuvieron los resultados cinéticos del PS reciclado y se compararon con los obtenidos previamente con el PS virgen.

7.2 CONCLUSIONES

A lo largo de la tesis, en cada uno de los capítulos, se han expuesto las conclusiones específicas producto de análisis y discusión de cada tema. Su relevancia está determinada por el aporte al conocimiento y a la comprensión de los aspectos abordados, o porque sirven de referencia para trabajos futuros enmarcados dentro del mismo ámbito, que busquen desarrollar catalizadores óptimos para el hidrocrqueo de residuos plásticos reales.

De forma general, en este trabajo se han optimizado las condiciones de operación, en el equipo experimental de los laboratorios del Grupo de Investigación TQSA, y se sientan las bases para su optimización en cualquier otro sistema experimental, como paso previo al estudio de potenciales catalizadores bifuncionales para hidrocrqueo de PS. El procedimiento experimental puede ser aplicado en trabajos futuros para continuar el estudio de hidrocrqueo de plásticos, inicialmente polímeros del mismo tipo y posteriormente mezclas que sean representativas de un tipo de residuos plásticos reales.

Algunas de las condiciones de operación optimizadas para este estudio son extremas y probablemente se alejan de las condiciones reales. Las operaciones industriales trabajan necesariamente, si están bien diseñadas, bajo control difusional. Por lo tanto, las condiciones optimizadas no se aplican a la operación industrial sino al diseño de catalizadores de hidrocrqueo de residuos plásticos.

Los catalizadores con acidez Brønsted y una elevada superficie externa permiten mayor accesibilidad a sus centros activos por parte de las moléculas de polímero, incrementando notablemente su actividad frente a catalizadores del mismo tipo con mayor microporosidad. Aunque los catalizadores Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6, han mostrado un comportamiento muy semejante para la degradación de PS virgen y reciclado, el catalizador Pt/h-HZSM5 presentaría ciertas ventajas, tales como una mayor acidez Brønsted y mayor versatilidad.

Los resultados obtenidos con el PS pueden ser extrapolados a cualquier tipo de polímero. Sin embargo, la selección de uno u otro tipo de catalizador va a depender de su actividad y selectividad en el hidrocraqueo de residuos plásticos reales, los cuales son una mezcla de diferentes tipos de polímeros y contienen una serie de impurezas y aditivos. Por esta razón, junto con los catalizadores Pt/h-HZSM5 y Pt/ITQ-6, no conviene descartar tampoco de forma definitiva el catalizador Pt/HBeta.

Se recomienda continuar con el estudio de catalizadores enfocados en soportes zeolíticos de alta superficie externa y realizando un estudio de la función metálica de los catalizadores, que en esta tesis se ha mantenido constante. Asimismo, se requiere estudiar los productos de degradación de los otros tipos de polímeros que pueden estar presentes en una muestra de residuos plásticos reales, para determinar qué tipo de zeolita conviene más al proceso. Esta selección estará influida por la obtención de un producto comercial de fácil distribución y uso.

CAPÍTULO 8

NOMENCLATURA

8 NOMENCLATURA

Acrónimos

| | |
|---------|---|
| CEI | Comunidad de Estados Independientes |
| DHA | <i>Detailed Hydrocarbons Analysis</i> |
| FID | <i>Flame Ionization Detector</i> |
| FTIR | <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> |
| GC | <i>Gas Chromatography</i> |
| GPC | <i>Gel Permeation Chromatography</i> |
| ICP-OES | <i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy</i> |
| IUPAC | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> |
| OCDE | Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos |
| SEM | <i>Scanning Electron Microscopy</i> |
| SGIker | Servicios Generales de Investigación, UPV/EHU |
| TEM | <i>Transmission Electron Microscopy</i> |
| TQSA | Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental |
| TPD | <i>Temperature Programmed Desorption</i> |
| UE | Unión Europea |
| UPV/EHU | Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea |
| XPS | <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> |
| XRD | <i>X-Ray Diffraction</i> |

Abreviaturas

| | |
|-----|--------------------|
| A | Aromáticos |
| ABR | Acrilato-butadieno |

| | |
|---------|--|
| ABS | Acrilonitrilo–butadieno–estireno |
| B | Centros ácidos Brønsted |
| BHET | Tereftalato de bis(2-hidroxietilo) |
| BR | Butadieno |
| CR | Cloropreno |
| DMT | Tereftalato de dimetilo |
| DTBPy | 2,6-di- <i>terc</i> -butilpiridina |
| EG | Etilenglicol |
| HC | Hidrocarburos |
| I | Isoparafinas |
| L | Centros ácidos Lewis |
| N | Naftenos |
| O | Olefinas |
| P | Parafinas |
| PA | Poliamida |
| PBDE/Fs | Bifenil éteres polibromados |
| PC | Policarbonatos |
| PE | Polietileno |
| PEAD | Polietileno de alta densidad |
| PEBD | Polietileno de baja densidad |
| PELBD | Polietileno lineal de baja densidad |
| PET | Politereftalato de etileno |
| PMMA | Polimetacrilato de metilo |
| PP | Polipropileno |
| PS | Poliestireno |
| PSE | Poliestireno expandido |
| PTFE | Politetrafluoroetileno |
| PUR | Poliuretanos |
| PVC | Policloruro de vinilo |
| r^2 | Coefficiente de determinación |
| SAN | Acrilonitrilo–estireno |
| SBR | Estireno–butadieno |
| SL–EOS | Sánchez–Lacombe <i>Equation of State</i> |
| THF | Tetrahidrofurano |

| | |
|-----|-------------------|
| TPA | Ácido tereftálico |
| VGO | Gasóleo de vacío |

Variables y parámetros

| | |
|-------------------------|---|
| A_m | Área de la sección transversal del adsorbato, nm^2 |
| A_r | Factor pre-exponencial en las reacciones de ruptura aleatoria de cadena, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ |
| A_s | Factor pre-exponencial en las reacciones de ruptura de fin de cadena, min^{-1} |
| B | Parámetro relacionado con el volumen libre |
| c | Ecuación 3.12. Concentración de polímero, $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ |
| c | Ecuación 2.13. Parámetro según forma del cristal metálico |
| C | Constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción y desorción del adsorbato |
| C_{Cat} | Concentración de catalizador, $\text{g}_{\text{Cat}}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| $C_{\text{H}_2}^*$ | Concentración de H_2 en líquido en equilibrio con P_{H_2} , $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| C_{PS} | Concentración de PS, $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| $C_{\text{PS},0}$ | Concentración inicial de PS en el reactor, $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| $C_{\text{PS},t}$ | Concentración de PS en el reactor a un tiempo t, $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| C_{Py} | Concentración de piridina, $\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$ |
| d | Distancia entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, nm |
| $d_{(\text{hkl})}$ | Distancia entre los planos de reflexión, Å |
| d_j | Raíces de la función de Bessel de primera clase y orden cero |
| $d_{\text{mesoporos}}$ | Diámetro promedio de mesoporos, nm |
| $d_{\text{microporos}}$ | Diámetro promedio de microporos, nm |
| d_p | Diámetro de partícula, μm |
| D | Difusividad, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ |
| D_0 | Difusión a dilución infinita, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ |
| D_{eff} | Difusión efectiva del PS dentro de los poros, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ |
| D_{Pt} | Dispersión metálica |
| e | Espesor de la capa adsorbida, nm |
| E_{ar} | Energía de activación para las reacciones de ruptura aleatoria de cadena, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |

| | |
|---------------|--|
| E_{as} | Energía de activación para las reacciones de ruptura de fin de cadena, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| E_E | Energía de enlace, eV |
| E_K | Energía cinética de los electrones emitidos de su orbital, eV |
| FR_i | Factor relativo por tipo de hidrocarburo |
| g^*_{12} | Energía libre de Gibbs molar de mezcla entre los dos componentes, $\text{bar}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| G | Contenido metálico del catalizador, $g_{Pr}\cdot g_{Cat}^{-1}$ |
| H_2, ads | Cantidad de H_2 adsorbido, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| $h\nu$ | Energía de los fotones de rayos-X, eV |
| IA_{1455} | Área del pico de absorbancia a 1455 cm^{-1} |
| IA_{1545} | Área del pico de absorbancia 1545 cm^{-1} |
| I_p | Parámetro de interacción de N_2 con la superficie de un sólido, $3,145\cdot 10^{43}\text{ erg}\cdot\text{cm}^4$ |
| $k\cdot q_i$ | Densidad de carga, eV |
| k_B | Constante de Boltzmann, $\text{cm}^2\cdot\text{g}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ |
| k_c | Coefficiente de convección líquido-sólido de transferencia de masa, $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ |
| k_D | Segundo coeficiente virial dinámico, $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| k_L | Coefficiente de transferencia de masa gas-líquido, $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ |
| k_r | Coefficiente cinético de las reacciones de ruptura aleatoria, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ |
| k_s | Coefficiente cinético de las reacciones de ruptura de fin de cadena, min^{-1} |
| K | Factor hidrodinámico |
| K | Constante cinética aparente de primer orden, $\text{cm}^3\cdot\text{g}_{Cat}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ |
| $K_{A\alpha}$ | Constante Kirkwood-Mueller del adsorativo, $\text{J}\cdot\text{cm}^6$ |
| K_{AS} | Constante Kirkwood-Mueller del adsorbente, $\text{J}\cdot\text{cm}^6$ |
| l | Diámetro de poro del sólido, nm |
| M | Masa del sólido empleada en el análisis, g |
| M_i | Masa molecular, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| M_m | Masa molecular del metal, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| M_n | Masa molecular promedio en número, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| M_W | Masa molecular promedio en peso, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |

| | |
|--------------------------------|--|
| n | Número de unidades de monómero en longitud estática |
| n_i | Número de átomos |
| N | Número equivalente de enlaces en la cadena estática |
| N_A | Numero de Avogadro, $6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ |
| N_i | Número de moléculas |
| N_s | Ecuación 2.10. Número de átomos por unidad de área de adsorbente, m^{-2} |
| N_s | Número de átomos metálicos superficiales |
| N_t | Número de átomos totales |
| N_τ | Parámetro dependiente de la temperatura en el punto de corte que separa el régimen Gaussiano del de volumen excluido |
| $p^{(0)}$ | Momento cero de la ecuación de distribución continua, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| $p^{(1)}$ | Primer momento de la ecuación de distribución continua, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| $p(x)$ | Polímero |
| \tilde{p} | Presión reducida |
| P | Presión, kPa |
| P_0 | Presión de saturación del adsorbato, kPa |
| q_i/r_{ij} | Constante de Madelung, eV |
| $r^{(0)}$ | Velocidad inicial de reacción molar, $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| $r^{(0)}_{\text{especifica}}$ | Velocidad inicial de reacción molar específica por centro Brønsted accesible por la DTBPy, $\text{mol} \cdot \mu\text{mol}_{\text{BA}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| $-r^{(1)}$ | Velocidad inicial de reacción másica, $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| $-r^{(1)}_{\text{especifica}}$ | Velocidad inicial de reacción másica específica por centro Brønsted accesible por la DTBPy, $\text{g} \cdot \mu\text{mol}_{\text{BA}} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| $-r_{\text{H}_2}$ | Velocidad de consumo de H_2 , $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| $-r_{\text{LS}}$ | Máxima velocidad de difusión líquido-sólido estimada, $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| r_p | Radio del poro, nm |
| $-r_{\text{PS}}$ | Velocidad de reacción, $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| R | Ecuaciones 2.2 y 2.3. Radio de la pastilla, cm |
| R | Ecuación 2.15. Representa los efectos finales de relajación del átomo tras el fenómeno fotoelectrónico, eV |
| R | Número de segmentos por molécula |
| R | Constante de los gases ideales, $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |

| | |
|-------------------------|--|
| R_G | Radio de giro, nm |
| R_H | Radio hidrodinámico del soluto, nm |
| RI_t | Índice de referencia de Kovats |
| s | Superficie atómica del metal, $\text{cm}^2 \cdot \text{átomo}^{-1}$ |
| \tilde{s} | Radio efectivo de interacción, nm |
| S_{BET} | Superficie del sólido calculada por el método de Brunauer, Emmett y Teller, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| S_{DTBPy} | Área pico de absorbancias de DTBPy |
| S_{externa} | Superficie externa del catalizador, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| $S_{\text{microporos}}$ | Superficie de microporos en el catalizador, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| S_{Py} | Área pico de absorbancias de Py |
| t | Espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa, Å |
| t | Tiempo, min |
| T | Temperatura, K |
| \tilde{T} | Temperatura reducida |
| T_r | Tiempo de retención, min |
| v^* | Volumen de empaquetamiento compacto por segmento, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| V | Velocidad relativa de las partículas de catalizador en la fase líquida, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| V_{ads} | Volumen de gas adsorbido por unidad de masa de sólido en equilibrio, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| V_i | Volumen de elución, μL |
| V_m | Volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| $V_{\text{microporos}}$ | Volumen de microporos, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| V_{mol} | Volumen molar del adsorbato, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| V_p | Volumen de poro, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| V_{total} | Volumen total de poros, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| W | Peso del catalizador, g |
| x | Masa molecular del polímero p, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| X | Conversión |
| X_m | Factor estequiométrico de adsorción del gas sobre el metal |

Símbolos griegos

| | |
|-----------------|---|
| α | Parámetro característico de la barrera energética que una molécula debe exceder para su auto-difusión, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| α | Ecuación 3.21. Parámetro ajustable |
| ε^* | Energía de interacción por segmento, $\text{bar}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| ϕ | Fracción de volumen de cada componente |
| ι | Parámetro relacionado con la longitud característica del tamaño de la molécula, nm |
| μ | Viscosidad de disoluciones de polímeros, cP |
| μ_d | Viscosidad del disolvente, cP |
| μ_r | Viscosidad específica |
| ψ | Tensión superficial del adsorbato, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ |
| ε | Porosidad de las partículas de catalizador |
| η | Factor de eficacia |
| θ | Ángulo de incidencia de la radiación X |
| θ | Temperatura θ , K |
| Λ | Longitud de onda de la radiación incidente, nm |
| P | Densidad del líquido, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| $\tilde{\rho}$ | Densidad reducida |
| ρ_a | Densidad aparente del catalizador, $\text{g}_{\text{Cat}}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| ρ_{al} | Densidad aparente de las partículas de catalizador en el líquido, $\text{g}_{\text{Cat}}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| ρ_p | Densidad real del catalizador, $\text{g}_{\text{Cat}}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| T | Diferencia entre la temperatura y la temperatura θ , K |
| Υ | Ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido |
| Φ | Coefficiente de partición |
| ϕ | Módulo de Thiele |
| σ | Distancia entre dos moléculas con energía de interacción cero, nm |

CAPÍTULO 9

BIBLIOGRAFÍA

9 BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. García, Referencias históricas y evolución de los plásticos, *Rev. Iberoam. Polim.* 10 (2009) 71-80.
- [2] A.K. van der Vergt, From polymers to plastic, 1st ed., VSSD, Delft, 2006.
- [3] PlasticsEurope, Plastics-The facts 2014, <http://www.plasticseurope.org>, consultada 11-3-2015.
- [4] A.K. Panda, R.K. Singh, D.K. Mishra, Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (2010) 233-248.
- [5] I.C.P.E. ENVIS Center, Marine litter issues in Japan, *ICPE News Lett.* 12 (2011) 1-6.
- [6] D.V. Rosato, Plastics China: Technologies, markets and growth strategies to 2008, 1st ed., Elsevier, Oxford, 2005.
- [7] PlasticsEurope, Plásticos-situación en 2012, <http://www.plasticseurope.org>, consultada 12-3-1015.
- [8] L.A.J. Joosten, M.P. Hekkert, E. Worrell, Assessment of the plastic flows in the Netherlands using streams, *Resour. Conser. Recy.* 30 (2000) 135-161.
- [9] United Nations, Environmental indicators: Waste, <http://unstats.un.org>, consultada 12-3-2015.
- [10] J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosior, Plastics recycling: Challenges and opportunities, *Philos. Trans. R. Soc. London* 364 (2009) 2115-2126.

- [11] S. Salhofer, G. Obersteiner, F. Schneider, S. Lebersorger, Potentials for the prevention of municipal solid waste, *Waste. Manage.* 28 (2008) 245-259.
- [12] J. Klostermann, A. Tukker, Product innovation and eco-efficiency, twenty-three industry efforts to reach factor 4, 1st ed., Springer, Apeldoorn, 1998.
- [13] PlasticsEurope, Packaging-the best protection with less and less material, <http://www.plasticseurope.org>, consultada 12-3-2015.
- [14] PlasticsEurope, Los plásticos en 2007, <http://www.plasticseurope.org>, consultada 22-3-2015.
- [15] PlasticsEurope, The impact of plastic packaging on life cycle energy consumption and greenhouse gas emissions in Europe, <http://www.plasticseurope.org>, consultada 12-3-2015.
- [16] N. Saikia, J. de Brito, Use of plastic waste as aggregate in cement mortar and concrete preparation: A review, *Constr. Build. Mater.* 34 (2012) 385-401.
- [17] J. Anzano, M.E. Casanova, M.S. Bermúdez, R.J. Lasheras, Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), *Polym. Test.* 25 (2006) 623-627.
- [18] F. Bezati, D. Froelich, V. Massardier, E. Maris, Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics: Proposal for selecting some relevant tracers, *Resour. Conser. Recy.* 55 (2011) 1214-1221.
- [19] A. Merrington, Applied plastics engineering handbook, in: Plastics Design Library, William Andrew Publishing, Oxford, 2011, 177-192.
- [20] M.R. Gent, M. Menéndez, J. Toraño, S. Torno, Optimization of the recovery of plastics for recycling by density media separation cyclones, *Resour. Conser. Recy.* 55 (2011) 472-482.
- [21] T. Takoungsakdakun, S. Pongstabodee, Separation of mixed post-consumer PET-POM-PVC plastic waste using selective flotation, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 248-252.

-
- [22] M.P. Aznar, M.A. Caballero, J.A. Sancho, E. Francés, Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 409-420.
- [23] R. Kaps, Comparative environmental evaluation of plastic waste management at national level on example of Polish and Austrian systems, PhD Thesis, Poznan University of Economics, 2008.
- [24] M. Genta, M. Goto, M. Sasaki, Heterogeneous continuous kinetics modeling of PET depolymerization in supercritical methanol, *J. Supercrit. Fluids* 52 (2010) 266-275.
- [25] M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, Depolymerization of polyethylene terephthalate in supercritical methanol, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 11427-11430.
- [26] R.E.N. de Castro, G.J. Vidotti, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using ethanol and ethanol/water in supercritical conditions, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 2009-2016.
- [27] R. Pinero, J. Garcia, M.J. Cocero, Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. A green route with methanol and methanol-water mixtures, *Green Chem.* 7 (2005) 380-387.
- [28] S.D. Mancini, M. Zanin, Optimization of neutral hydrolysis reaction of post-consumer PET for chemical recycling, *Plast. Recycl. Technol.* 20 (2004) 117-132.
- [29] M. Goto, T. Hirose, M. Hirose, A. Kodama, Monomerization of nylon 6 in sub- and supercritical water., *Jpn. J. Polym. Sci. Technol.* 58 (2001) 548-551.
- [30] A. Ikeda, K. Katoh, H. Tagaya, Monomer recovery of waste plastics by liquid phase decomposition and polymer synthesis, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2437-2441.
- [31] M. Goto, Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids, *J. Supercrit. Fluids* 47 (2009) 500-507.
- [32] S.D. Mancini, M. Zanin, Post consumer PET depolymerization by acid hydrolysis, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 46 (2007) 135-144.
-

- [33] R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, A shrinking core model for the alkaline hydrolysis of PET assisted by tributylhexadecylphosphonium bromide, *Chem. Eng. J.* 146 (2009) 287-294.
- [34] R. López-Fonseca, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, A kinetic study of the depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) by phase transfer catalysed alkaline hydrolysis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 92-99.
- [35] Y.W. Awodi, A. Johnson, R.H. Peters, A.V. Popoola, The aminolysis of poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 2503-2512.
- [36] S.R. Shukla, A.M. Harad, Aminolysis of polyethylene terephthalate waste, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1850-1854.
- [37] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1022-1028.
- [38] M.Y. Abdelaal, T.R. Sobahi, M.S. Makki, Chemical transformation of PET waste through glycolysis, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 3267-3271.
- [39] M. Zhu, S. Li, Z. Li, X. Lu, S. Zhang, Investigation of solid catalysts for glycolysis of polyethylene terephthalate, *Chem. Eng. J.* 185 (2012) 168-177.
- [40] A. Marcilla, M. Beltrán, R. Navarro, Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009) 14-21.
- [41] G. Elordi, M. Olazar, G. López, M. Artetxe, J. Bilbao, Product yields and compositions in the continuous pyrolysis of high-density polyethylene in a conical spouted bed reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 6650-6659.
- [42] W. Kaminsky, M. Predel, A. Sadiki, Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed, *Polym. Degrad. Stab.* 85 (2004) 1045-1050.
- [43] J.A. Onwudili, N. Insura, P.T. Williams, Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009) 293-303.

-
- [44] S.H. Jung, M.H. Cho, B.S. Kang, J.S. Kim, Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 277-284.
- [45] H.W. Wong, L.J. Broadbelt, Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: Neat and binary mixture reactions of polypropylene and polystyrene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4716-4723.
- [46] R. Aguado, M. Olazar, B. Gaisón, R. Prieto, J. Bilbao, Kinetics of polystyrene pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Chem. Eng. J.* 92 (2003) 91-99.
- [47] I.C. McNeill, L. Memetea, W.J. Cole, A study of the products of PVC thermal degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 49 (1995) 181-191.
- [48] A. Marcilla, M. Beltrán, Thermogravimetric kinetic study of poly(vinyl chloride) pyrolysis, *Polym. Degrad. Stab.* 48 (1995) 219-229.
- [49] T. Kamo, Y. Kondo, Y. Kodera, Y. Sato, S. Kushiyama, Effects of solvent on degradation of poly(vinyl chloride), *Polym. Degrad. Stab.* 81 (2003) 187-196.
- [50] W. Kaminsky, C. Eger, Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58-59 (2001) 781-787.
- [51] H. Arisawa, T.B. Brill, Kinetics and mechanisms of flash pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA), *Combust. Flame* 109 (1997) 415-426.
- [52] W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C.M. Simon, Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 32 (1995) 19-27.
- [53] W. Kaminsky, B. Schlesselmann, C.M. Simon, Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas, *Polym. Degrad. Stab.* 53 (1996) 189-197.
- [54] W. Kaminsky, J.S. Kim, Pyrolysis of mixed plastics into aromatics, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 51 (1999) 127-134.
- [55] A. López-Urionabarrenechea, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados, Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 62-71.
-

- [56] M. Predel, W. Kaminsky, Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes, *Polym. Degrad. Stab.* 70 (2000) 373-385.
- [57] C.M. Simon, W. Kaminsky, B. Schlesselmann, Pyrolysis of polyolefins with steam to yield olefins, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 38 (1996) 75-87.
- [58] M. Arabiourrutia, G. Elordi, G. Lopez, E. Borsella, J. Bilbao, M. Olazar, Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 94 (2012) 230-237.
- [59] A. Santini, F. Passarini, I. Vassura, D. Serrano, J. Dufour, L. Morselli, Auto shredder residue recycling: Mechanical separation and pyrolysis, *Waste Manage.* 32 (2012) 852-858.
- [60] I. de Marco, B.M. Caballero, M.A. Cabrero, M.F. Laresgoiti, A. Torres, M.J. Chomón, Recycling of automobile shredder residues by means of pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79 (2007) 403-408.
- [61] M.K. Harder, O.T. Forton, A critical review of developments in the pyrolysis of automotive shredder residue, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79 (2007) 387-394.
- [62] X. Yang, L. Sun, J. Xiang, S. Hu, S. Su, Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review, *Waste Manage.* 33 (2013) 462-473.
- [63] I. de Marco, B.M. Caballero, M.J. Chomón, M.F. Laresgoiti, A. Torres, G. Fernández, S. Arnaiz, Pyrolysis of electrical and electronic wastes, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 82 (2008) 179-183.
- [64] M.P. Luda, N. Euringer, U. Moratti, M. Zanetti, WEEE recycling: Pyrolysis of fire retardant model polymers, *Waste Manage.* 25 (2005) 203-208.
- [65] W.J. Hall, P.T. Williams, Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79 (2007) 375-386.
- [66] S.M. Alston, A.D. Clark, J.C. Arnold, B.K. Stein, Environmental impact of pyrolysis of mixed WEEE plastics part 1: Experimental pyrolysis data, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 9380-9385.

-
- [67] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 103-129.
- [68] L.J. Broadbelt, Catalytic resource recovery from waste polymers, in: *Catalysis*, Vol. 14. The Royal Society of Chemistry, London, 1999, 110-147.
- [69] R. van Grieken, D.P. Serrano, J. Aguado, R. García, C. Rojo, Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58-59 (2001) 127-142.
- [70] A. Garforth, S. Fiddy, Y.H. Lin, A. Ghanbari-Siakhali, P.N. Sharratt, J. Dwyer, Catalytic degradation of high density polyethylene: An evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis, *Thermochim. Acta* 294 (1997) 65-69.
- [71] Y.H. Lin, M.H. Yang, T.F. Yeh, M.D. Ger, Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 121-128.
- [72] Y. Sakata, M. Azhar Uddin, A. Muto, Y. Kanada, K. Koizumi, K. Murata, Catalytic degradation of polyethylene into fuel oil over mesoporous silica (KFS-16) catalyst, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 43 (1997) 15-25.
- [73] Z. Zhang, N. Suehiro, M. Yoshio, U. Akifumi, O. Hironobu, T. Yoshio, M. Takanori, K. Noriyoshi, Thermal and chemical recycle of waste polymers, *Catal. Today* 29 (1996) 303-308.
- [74] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, A. Peral, Catalytic properties in polyolefin cracking of hierarchical nanocrystalline HZSM-5 samples prepared according to different strategies, *J. Catal.* 276 (2010) 152-160.
- [75] A. Marcilla, M.I. Beltrán, R. Navarro, Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions, *Appl. Cat. B: Environ.* 86 (2009) 78-86.
- [76] G. Elordi, M. Olazar, G. López, M. Amutio, M. Artetxe, R. Aguado, J. Bilbao, Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85 (2009) 345-351.
-

- [77] G. Elordi, M. Olazar, R. Aguado, G. López, M. Arabiourrutia, J. Bilbao, Catalytic pyrolysis of high density polyethylene in a conical spouted bed reactor, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79 (2007) 450-455.
- [78] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, E. Garagorri, J.A. Fernández, Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta, *Polym. Degrad. Stab.* 69 (2000) 11-16.
- [79] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, A. Peral, Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85 (2009) 352-358.
- [80] J. Aguado, D.P. Serrano, M.D. Romero, J.M. Escola, Catalytic conversion of polyethylene into fuels over mesoporous MCM-41, *Chem. Commun.* (1996) 725-726.
- [81] J.K. Jeon, Y.K. Park, S. Kim, S.S. Kim, J.H. Yim, J.M. Sohn, Catalytic degradation of polyethylene by Al-MCM-41: Comparison of post-synthetic metal grafting and direct sol-gel synthesis methods, *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (2007) 176-181.
- [82] Y.H. Lin, H.Y. Yen, Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons, *Polym. Degrad. Stab.* 89 (2005) 101-108.
- [83] Y. Sakata, M. Uddin, A. Muto, Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 51 (1999) 135-155.
- [84] S.C. Cardona, A. Corma, Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor: Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst, *Appl. Cat. B: Environ.* 25 (2000) 151-162.
- [85] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: comparison with thermal cracking, *Appl. Cat. B: Environ.* 25 (2000) 181-189.
- [86] J.R. Kim, J.H. Yoon, D.W. Park, Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene, *Polym. Degrad. Stab.* 76 (2002) 61-67.

-
- [87] V.-R. Chumbhale, J.S. Kim, W.Y. Lee, S.H. Song, S.B. Lee, M.J. Choi, Catalytic degradation of expandable polystyrene waste (EPSW) over HY and modified HY zeolites, *J. Ind. Eng. Chem.* 11 (2005) 253-260.
- [88] J.W. Tae, B.S. Jang, K.H. Kim, D.W. Park, Catalytic degradation of polystyrene using HUSY catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* 84 (2005) 167-174.
- [89] C. Xie, F. Liu, S. Yu, F. Xie, L. Li, S. Zhang, J. Yang, Study on catalytic pyrolysis of polystyrene over base modified silicon mesoporous molecular sieve, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1132-1136.
- [90] Y.H. Lin, M.H. Yang, Catalytic reactions of post-consumer polymer waste over fluidised cracking catalysts for producing hydrocarbons, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 231 (2005) 113-122.
- [91] A. López-Urionabarrenechea, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados, Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 96 (2012) 54-62.
- [92] W.J. Hall, P.T. Williams, Removal of organobromine compounds from the pyrolysis oils of flame retarded plastics using zeolite catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 81 (2008) 139-147.
- [93] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, E. Garagorri, J.M. Rodríguez, L. Morselli, G. Palazzi, R. Orsi, Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking, *Appl. Cat. B: Environ.* 49 (2004) 257-265.
- [94] M. He, B. Xiao, Z. Hu, S. Liu, X. Guo, S. Luo, Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 1342-1348.
- [95] F.J. Mastral, E. Esperanza, C. Berruoco, M. Juste, J. Ceamanos, Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 70 (2003) 1-17.
- [96] C. Wu, P.T. Williams, Pyrolysis-gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni-Mg-Al catalyst, *Fuel* 89 (2010) 3022-3032.
-

- [97] Y. Park, T. Namioka, S. Sakamoto, T. Min, S. Roh, K. Yoshikawa, Optimum operating conditions for a two-stage gasification process fueled by polypropylene by means of continuous reactor over ruthenium catalyst, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 951-957.
- [98] R. Xiao, B. Jin, H. Zhou, Z. Zhong, M. Zhang, Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier, *Energy Convers. Manage.* 48 (2007) 778-786.
- [99] I.I. Ahmed, A.K. Gupta, Hydrogen production from polystyrene pyrolysis and gasification: Characteristics and kinetics, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 6253-6264.
- [100] C. Wu, P.T. Williams, Pyrolysis-gasification of post-consumer municipal solid plastic waste for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 949-957.
- [101] C. Borgianni, P. De Filippis, F. Pochetti, M. Paolucci, Gasification process of wastes containing PVC, *Fuel* 81 (2002) 1827-1833.
- [102] S.J. Cho, H.Y. Jung, Y.C. Seo, W.H. Kim, Studies on gasification and melting characteristics of automobile shredder residue, *Environ. Eng. Sci.* 27 (2010) 577-586.
- [103] F. Viganò, S. Consonni, M. Grosso, L. Rigamonti, Material and energy recovery from Automotive Shredded Residues (ASR) via sequential gasification and combustion, *Waste Manage.* 30 (2010) 145-153.
- [104] T. Yamawaki, The gasification recycling technology of plastics WEEE containing brominated flame retardants, *Fire Mater.* 27 (2003) 315-319.
- [105] E. Kantarelis, P. Donaj, W. Yang, A. Zabaniotou, Sustainable valorization of plastic wastes for energy with environmental safety via High-Temperature Pyrolysis (HTP) and High-Temperature Steam Gasification (HTSG), *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 675-684.
- [106] N.D. Hesse, R.L. White, Polyethylene catalytic hydrocracking by PtHZSM-5, PtHY, and PtHMCM-41, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 1293-1301.

- [107] W. Ding, J. Liang, L.L. Anderson, Thermal and catalytic degradation of high density polyethylene and commingled post-consumer plastic waste, *Fuel Process. Technol.* 51 (1997) 47-62.
- [108] W. Ding, J. Liang, L.L. Anderson, Hydrocracking and hydroisomerization of high-density polyethylene and waste plastic over zeolite and silica-alumina-supported Ni and Ni-Mo sulfides, *Energ. Fuel.* 11 (1997) 1219-1224.
- [109] R. Rodiansono, T. Wega, Activity test and regeneration of NiMo/Z catalyst for hydrocracking of waste plastic fraction to gasoline fraction, *Indo. J. Chem.* 5 (2010) 261-268.
- [110] I.H. Metecan, A.R. Ozkan, R. Isler, J. Yanik, M. Saglam, M. Yuksel, Naphtha derived from polyolefins, *Fuel* 84 (2005) 619-628.
- [111] K.R. Venkatesh, J. Hu, J.W. Tierney, I. Wender, Hydrocracking and hydroisomerization of long-chain alkanes and polyolefins over metal-promoted anion-modified transition metal oxides, US Patent 6184430, 5-12-1996.
- [112] A. Garforth, J. Hernandez-Martínez, A. Akah, M. Cooke, D. Cresswell, Modified zeolites and their use in the recycling of plastic waste, Patent WO2010139997A3, 31-3-2011.
- [113] R.K. Balakrishnan, C. Guria, Thermal degradation of polystyrene in the presence of hydrogen by catalyst in solution, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1583-1591.
- [114] S. Ucar, S. Karagoz, T. Karayildirim, J. Yanik, Conversion of polymers to fuels in a refinery stream, *Polym. Degrad. Stab.* 75 (2002) 161-171.
- [115] S. Karagoz, T. Karayildirim, S. Ucar, M. Yuksel, J. Yanik, Liquefaction of municipal waste plastics in VGO over acidic and non-acidic catalysts, *Fuel* 82 (2003) 415-423.
- [116] H.S. Joo, J.A. Guin, Hydrocracking of a plastics pyrolysis gas oil to naphtha, *Energ. Fuel.* 11 (1997) 586-592.

- [117] H.S. Joo, J.A. Guin, Continuous upgrading of a plastics pyrolysis liquid to an environmentally favorable gasoline range product, *Fuel Process. Technol.* 57 (1998) 25-40.
- [118] R. Puechchan, A. Duangchan, Catalytic hydrocracking of diphenylmethane, HDPE and heavy oil from PS pyrolysis using nanocatalyst prepared in reverse micelles: Effect of sulfur and water, The Joint International Conference on Sustainable Energy and Environment, Hua Hin, 2004.
- [119] J.M. Escola, J. Aguado, D.P. Serrano, L. Briones, J.L. Díaz de Tuesta, R. Calvo, E. Fernandez, Conversion of polyethylene into transportation fuels by the combination of thermal cracking and catalytic hydroreforming over Ni-supported hierarchical Beta zeolite, *Energ. Fuel.* 26 (2012) 3187-3195.
- [120] J.M. Escola, J. Aguado, D.P. Serrano, A. García, A. Peral, L. Briones, R. Calvo, E. Fernandez, Catalytic hydroreforming of the polyethylene thermal cracking oil over Ni supported hierarchical zeolites and mesostructured aluminosilicates, *Appl. Cat. B: Environ.* 106 (2011) 405-415.
- [121] C. Vasile, M.A. Brebu, T. Karayildirim, J. Yanik, H. Darie, Feedstock recycling from plastics and thermosets fractions of used computers. II. Pyrolysis oil upgrading, *Fuel* 86 (2007) 477-485.
- [122] G. McKay, Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review, *Chem. Eng. J.* 86 (2002) 343-368.
- [123] A.A. Stec, J. Readman, P. Blomqvist, D. Gylestam, D. Karlsson, D. Wojtalewicz, B.Z. Dlugogorski, Analysis of toxic effluents released from PVC carpet under different fire conditions, *Chemosphere* 90 (2013) 65-71.
- [124] S. Kumar, A.K. Panda, R.K. Singh, A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel, *Resour. Conser. Recy.* 55 (2011) 893-910.
- [125] Directiva 2008/98/CE sobre los residuos y por la que se derogan determinadas directivas, *Diario Oficial de la Unión Europea* L 365, 19-12-2008.
- [126] Directiva 94/62/CE relativa a los envases y residuos de envases, *Boletín Oficial de las Comunidades Europeas* L 365, 31-12-1994.

- [127] Directiva 2004/12/CE por la que se modifica la Directiva 94/62/CE relativa a los envases y residuos, *Diario Oficial de la Unión Europea* L 047, 18-2-2004.
- [128] Directiva 2012/19/UE sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, *Diario Oficial de la Unión Europea* L 197, 24-7-2012.
- [129] Directiva 2002/96/CE sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, *Diario Oficial de la Unión Europea* L 37, 13-2-2003.
- [130] Directive 2000/53/EC on end-of life vehicles, *Official Journal* L 269, 21-10-2000.
- [131] Reglamento (CE) N° 660/2014 por el que se modifica el Reglamento (CE) N° 1013/2006 relativo a los traslados de residuos, *Diario Oficial de la Unión Europea* L 189, 27-6-2014.
- [132] PlasticsEurope, Plastics-the facts 2011, <http://www.plasticseurope.org>, consultada 11-3-2015.
- [133] Plastic Waste Management Institute of Japan, Plastic Products, Plastic Waste and Resource Recovery (2012), *PWMI Newslett.* 43 (2014) 1-10.
- [134] The United States Environmental Protection Agency, Municipal solid waste generation, recycling, and disposal in the United States: Facts and figures for 2010, <http://www.epa.gov>, consultada 5-2-2015.
- [135] O.P. Premi, B.K. Kandpal, S.S. Rathore, K. Shekhawat, J.S. Chauhan, Green manuring, mustard residue recycling and fertilizer application affects productivity and sustainability of Indian mustard (*Brassica juncea* L.) in Indian semi-arid tropics, *Ind. Crop. Prod.* 41 (2013) 423-429.
- [136] Institute for Prospective Technological Studies, End of waste criteria for waste plastic for conversion, 1st ed., JRC European Commission, Sevilla, 2012.
- [137] T. Malkow, Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal, *Waste Manage.* 24 (2004) 53-79.

- [138] B. Ricketts, R. Hotchkiss, b. Livingston, M. Hall, Technology status review of waste/biomass co-gasification with coal, IChemE 5th European Gasification Conference, Noordwijk, 2002.
- [139] A. Tukker, H. De Groot, L. Simons, S. Wiegersma, Chemical recycling of plastics waste (PVC and other resins), 1st ed., TNO report STB-99-55 Final, Delf, 1999.
- [140] A. Gruia, Recent advances in hydrocracking, in: Practical Advances in Petroleum Processing, Springer, New York, 2006, 219-255.
- [141] J. Francis, E. Guillon, N. Bats, C. Pichon, A. Corma, L.J. Simon, Design of improved hydrocracking catalysts by increasing the proximity between acid and metallic sites, *Appl. Cat. A: Gen.* 409-410 (2011) 140-147.
- [142] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, 5th ed., Elsevier B.V., Amsterdam, 2007.
- [143] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catal. Today* 27 (1996) 353-376.
- [144] H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, Introduction to zeolite science and practice, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [145] T. Nan-Yu, K. Pedersen, E.G. Derouane, Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites, *J. Catal.* 70 (1981) 41-52.
- [146] C.A. Emeis, Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts, *J. Catal.* 141 (1993) 347-354.
- [147] K. Góra-Marek, K. Tarach, M. Choi, 2,6-Di-tert-butylpyridine sorption approach to quantify the external acidity in hierarchical zeolites, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 12266-12274.
- [148] A. Corma, V. Fornés, L. Forni, F. Márquez, J. Martínez-Triguero, D. Moscotti, 2,6-Di-tert-butyl-pyridine as a probe molecule to measure external acidity of zeolites, *J. Catal.* 179 (1998) 451-458.

-
- [149] J. Zhou, Z. Liu, L. Li, Y. Wang, H. Gao, W. Yang, Z. Xie, Y. Tang, Hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with increased external surface acid sites and high catalytic performance in o-xylene isomerization, *Chin. J. Catal.* 34 (2013) 1429-1433.
- [150] G. Blyholder, Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772-2777.
- [151] G.L. Haller, W.M.H. Sachtler, Catalyst characterization: structure/function, *Catal. Today* 22 (1994) 261-280.
- [152] L.M. Kustov, W.M.H. Sachtler, FTIR study of the effects of water pretreatment on the acid sites and the dispersion of metal particles in Y zeolites and mordenites, *J. Mol. Catal.* 71 (1992) 233-244.
- [153] N.S. Nesterenko, A.V. Avdey, A.Y. Ermilov, FTIR study of the CO adsorption over Pt/MFI catalysts: Ab initio interpretation, *Int. J. Quantum Chem.* 106 (2006) 2281-2289.
- [154] K. Chakarova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, FTIR spectroscopic study of CO adsorption on Pt-H-ZSM-5, *Micropor. Mesopor. Mat.* 81 (2005) 305-312.
- [155] R.J. Gorte, Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts, *Catal. Today* 28 (1996) 405-414.
- [156] B. Hunger, M. Szombathely, J. Hoffmann, P. Bräuer, Characterization of the acidic properties of zeolites by means of temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia, *J. Therm. Anal.* 44 (1995) 293-303.
- [157] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [158] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [159] E. Falabella Sousa-Aguiar, A. Liebsch, B.C. Chaves, A.F. Costa, Influence of the external surface area of small crystallite zeolites on the micropore volume determination, *Micropor. Mesopor. Mat.* 25 (1998) 185-192.
-

- [160] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T. Osinga, The-curve of multimolecular N₂-adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 405-414.
- [161] W.D. Harkins, G. Jura, An absolute method for the determination of the area of a fine crystalline powder, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 430.
- [162] G. Horváth, K. Kawazoe, Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (1983) 470-475.
- [163] S. Kulparathipanja, Zeolites in industrial separation and catalysis, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [164] A.W. Chester, E.G. Derouane, Zeolite characterization and catalysis: A tutorial, 1st ed., Springer, New York, 2009.
- [165] V. Ponec, G. Bond, Catalysis by metals and alloys, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [166] G. Bergeret, P. Gallezot, Particle size and dispersion measurements, in: Handbook of Heterogeneous Catalyst, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 739-765.
- [167] J. Anderson, M. Fernández-García, Supported metals in catalysis, 1st ed., Imperial College Press, London, 2005.
- [168] D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, Polymer synthesis: Theory and practice, 5th ed., Springer, Berlin, 2012.
- [169] C. Wu, Handbook of size exclusion chromatography and related techniques, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1995.
- [170] R.L. Grob, E.F. Barry, Modern practice of gas chromatography, 4th ed., Wiley, Weinheim, 2004.
- [171] ASTM D 6730: Determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100-metre capillary (with precolumn) high-resolution gas chromatography, ASTM International, 2004.
- [172] ASTM D 6733: Determination of individual components in spark ignition engine fuels by 50-meter capillary high resolution gas chromatography, ASTM International, 2011.

-
- [173] Application manual fast DHA combi, Analytical Controls, 2007.
- [174] Burger, B., Johansen, N., Gamble, V., Rhoades, D., High Speed PONA analysis for detailed hydrocarbon analysis extended (DHAX) using hydrogen carrier gas for the determination of Individual components in spark ignition fuels, <http://www.restek.com>, consultada 22-3-2015.
- [175] V. Karmore, G. Madras, Continuous distribution kinetics for the degradation of polystyrene in supercritical benzene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4020-4023.
- [176] B.J. McCoy, G. Madras, Discrete and continuous models for polymerization and depolymerization, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 2831-2836.
- [177] Y. Kodera, Y. Sato, T. Kamo, Continuous-distribution kinetic model for macromolecular conversion: Asphaltene and polymer, *Fuels for the year 2000*, Boston, 1998.
- [178] W.J. Sterling, K.S. Walline, B.J. McCoy, Experimental study of polystyrene thermolysis to moderate conversion, *Polym. Degrad. Stab.* 73 (2001) 75-82.
- [179] N.A. Sezgi, W.S. Cha, J.M. Smith, B.J. McCoy, Polyethylene pyrolysis: Theory and experiments for molecular-weight-distribution kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2582-2591.
- [180] G. Madras, S. Kumar, S. Chattopadhyay, Continuous distribution kinetics for ultrasonic degradation of polymers, *Polym. Degrad. Stab.* 69 (2000) 73-78.
- [181] G. Madras, V. Karmore, Continuous distribution kinetics for ultrasonic degradation of poly(methyl methacrylate), *Polym. Int.* 50 (2001) 683-687.
- [182] K. Huang, L. Tang, Z. Zhu, W. Ying, Continuous distribution kinetics for degradation of polystyrene in sub-and supercritical toluene, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 76 (2006) 186-190.
- [183] G.V. Schulz, H. Baumann, Thermodynamic properties expansion coefficient and viscosity value of polystyrene in tetrahydrofuran, *Makromol. Chem.* 114 (1968) 122-138.
- [184] S. Sato, T. Murakata, S. Baba, Y. Saito, S. Watanabe, Solvent effect on thermal degradation of polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.* 40 (1990) 2065-2071.
-

- [185] T. Murakata, Y. Saito, T. Yosikawa, T. Suzuki, S. Sato, Solvent effect on thermal degradation of polystyrene and poly-methylstyrene, *Polym.* 34 (1993) 1436-1439.
- [186] G. Madras, J.M. Smith, B.J. McCoy, Thermal degradation kinetics of polystyrene in solution, *Polym. Degrad. Stab.* 58 (1997) 131-138.
- [187] G. Madras, B.J. McCoy, Effect of hydrogen donors on polymer degradation, *Catal. Today* 40 (1998) 321-332.
- [188] G.C. Hwang, J.H. Choi, S.Y. Bae, H. Kumazawa, Degradation of polystyrene in supercritical n-hexane, *Korean J. Chem. Eng.* 18 (2001) 854-861.
- [189] S.C. Oh, D.I. Han, H. Kwak, S.Y. Bae, K.H. Lee, Kinetics of the degradation of polystyrene in supercritical acetone, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1622-1625.
- [190] A. Karaduman, E.H. Simsek, B. Çiçek, A.Y. Bilgesü, Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 62 (2002) 273-280.
- [191] D. Xu, R.G. Carbonell, D.J. Kiserow, G.W. Roberts, Kinetic and transport processes in the heterogeneous catalytic hydrogenation of polystyrene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3509-3515.
- [192] J.R. González-Velasco, J.A. González-Marcos, M.P. González-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Cinética química aplicada*, 1a ed., Síntesis, Madrid, 1999.
- [193] O.S. Woo, N. Ayala, L.J. Broadbelt, Mechanistic interpretation of base-catalyzed depolymerization of polystyrene, *Catal. Today* 55 (2000) 161-171.
- [194] T.M. Kruse, O.S. Woo, L.J. Broadbelt, Detailed mechanistic modeling of polymer degradation: Application to polystyrene, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 971-979.
- [195] B. Singh, N. Sharma, Mechanistic implications of plastic degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 561-584.

-
- [196] Z. Zhang, T. Hirose, S. Nishio, Y. Morioka, N. Azuma, A. Ueno, H. Ohkita, M. Okada, Chemical recycling of waste polystyrene into styrene over solid acids and bases, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4514-4519.
- [197] B.S. Greensfelder, H.H. Voge, G.M. Good, Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons: Mechanisms of reaction, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2573-2584.
- [198] I.A. Gianoglio Pantano, M.F. Díaz, A. Brandolin, C. Sarmoria, Mathematical modeling of the catalytic degradation of polystyrene in the presence of aluminum chloride, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 566-574.
- [199] R.W. Westerhout, J. Waanders, A. Kuipers, P.M. van Swaaij, Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethylene, polypropene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1955-1964.
- [200] T.M. Kruse, S.E. Levine, H.W. Wong, E. Duoss, A.H. Lebovitz, J.M. Torkelson, L.J. Broadbelt, Binary mixture pyrolysis of polypropylene and polystyrene: A modeling and experimental study, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 73 (2005) 342-354.
- [201] E.G. Fuentes-Ordóñez, M.P. González-Marcos, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, Mecanismos de degradación térmica y catalítica de poliestireno bajo condiciones de hidrocraqueo, *Av. Cienc. Ing.* 3 (2012) 69-81.
- [202] I. Teraoka, Polimer solutions. An introduction to physical properties, 1st ed., Wiley, New York, 2002.
- [203] I. Sánchez, R. Lacombe, An elementary equation of state for polymer liquids, *J. Polym. Sci. C: Polym. Lett.* 15 (1977) 71-75.
- [204] I. Sánchez, R. Lacombe, Statistical thermodynamics of polymer solutions, *Macromol.* 11 (1978) 1145-1156.
- [205] S. Jiang, L. An, B. Jiang, B.A. Wolf, Pressure effects on the thermodynamics of trans-decahydronaphthalene/polystyrene polymer solutions: Application of the Sanchez-Lacombe lattice fluid theory, *Macromol. Chem. Phys.* 204 (2003) 692-703.
-

- [206] S. Jiang, L. An, B. Jiang, B.A. Wolf, Temperature and pressure dependence of phase separation of trans-decahydronaphthalene/polystyrene solution, *Chem. Phys.* 298 (2004) 37-45.
- [207] K.S. Gandhi, M.C. Williams, Solvent effects on the viscosity of moderately concentrated polymer solutions, *J. Polym. Sci.* 35 (1971) 211-234.
- [208] R.E. Whittier, D. Xu, J.H. van Zanten, D.J. Kiserow, G.W. Roberts, Viscosity of polystyrene solutions expanded with carbon dioxide, *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 540-549.
- [209] D. Xu, Heterogeneous catalytic hydrogenation of polymers facilitated by supercritical carbon dioxide, Ph. D., North Carolina State University, 2005.
- [210] A. Allal, M. Moha-ouchane, C. Boned, A new free volume model for dynamic viscosity and density of dense fluids versus pressure and temperature, *Phys. Chem. Liq.* 39 (2001) 1-30.
- [211] N. Cain, G. Roberts, D. Kiserow, R. Carbonell, Modeling the thermodynamic and transport properties of decahydronaphthalene/propane mixtures: Phase equilibria, density, and viscosity, *Fluid Phase Equilib.* 305 (2011) 25-33.
- [212] A. Akcasu, Temperature and concentration dependence of diffusion coefficient in dilute solutions, *Polym.* 22 (1980) 1169-1180.
- [213] A. Akcasu, C. Han, Molecular weight and temperature dependence of polymer dimensions in solution, *Macromol.* 12 (1979) 276-280.
- [214] L. Fetters, N. Hadjichristidis, J. Lindner, J. Mays, Molecular weight dependence of hydrodynamic and thermodynamic properties for well-defined linear polymers in solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23 (1994) 619-640.
- [215] H. Yamakawa, Modern theory of polymer solutions, 1st ed., Harper & Row, Kyoto, 1971.
- [216] M.G. Davidson, W.M. Deen, Hindered diffusion of water-soluble macromolecules in membranes, *Macromol.* 21 (1988) 3474-3481.

-
- [217] M.P. Bohrer, L.J. Fetters, N. Grizzuti, D.S. Pearson, M.V. Tirrell, Restricted diffusion of linear and star-branched polyisoprenes in porous membranes, *Macromol.* 20 (1987) 1827-1833.
- [218] W.M. Deen, Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores, *AIChE J.* 33 (1987) 1409-1425.
- [219] E.F. Casassa, Equilibrium distribution of flexible polymer chains between a macroscopic solution phase and small voids, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* 5 (1967) 773-778.
- [220] P.L.T. Brian, H.B. Hales, T.K. Sherwood, Transport of heat and mass between liquids and spherical particles in an agitated tank, *AIChE J.* 15 (1969) 727-733.
- [221] C.N. Satterfield, Mass transfer in heterogeneous catalysis, 1st ed., MA: MIT Press, Cambridge, 1970.
- [222] V. Karmore, G. Madras, Continuous distribution kinetics for the degradation of polystyrene in supercritical benzene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4020-4023.
- [223] Y. Ishihara, Y. Kodera, K. Saido, T. Kuroki, New trimer depolymerization pathway in the thermal degradation of polystyrene, *Polym. Prepr.* 46 (2005) 685.
- [224] R. Ryoo, S.J. Cho, Platinum cluster supported on zeolite a by ion exchange of $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, in: *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 75*, Elsevier, 1993, 1633-1636.
- [225] W.M.H. Sachtler, Z. Zhang, Zeolite-supported transition metal catalysts, in: *Advances in Catalysis Vol. 39*, Amsterdam, 1993, 129-220.
- [226] W.M.H. Sachtler, Zeolite-supported transition metal catalysts by design, *Catal. Today* 15 (1992) 419-429.
- [227] A.C.M. van den Broek, J. van Grondelle, R.A. van Santen, Preparation of highly dispersed platinum particles in HZSM-5 zeolite: A study of the pretreatment process of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, *J. Catal.* 167 (1997) 417-424.
-

- [228] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Absorption, surface area and porosity, 2nd ed., Academic Press Inc., Londres, 1982.
- [229] F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana, A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods, *Appl. Catal. A: Gen.* 170 (1998) 127-137.
- [230] P. Gallezot, A. Alarcón-Díaz, J.A. Dalmon, A.J. Renouprez, B. Imelik, Location and dispersion of platinum in PtY zeolites, *J. Catal.* 39 (1975) 334-349.
- [231] J.W. Ward, The nature of active sites on zeolites: I. The decationated Y zeolite, *J. Catal.* 9 (1967) 225-236.
- [232] J. Weitkamp, M. Hunger, Chapter 22 Acid and base catalysis on zeolites, in: *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 186*, Elsevier, Amsterdam, 2007, 787-835.
- [233] J.A.Z. Pieterse, S. Veefkind-Reyes, K. Seshan, L. Domokos, J.A. Lercher, On the accessibility of acid sites in ferrierite for pyridine, *J. Catal.* 187 (1999) 518-520.
- [234] T. Hibino, M. Niwa, Y. Murakami, Inactivation of external surface of mordenite and ZSM-5 by chemical vapor deposition of silicon alkoxide, *Zeolites* 13 (1993) 518-523.
- [235] J.M. Niemantsverdriet, Microscopy and imaging, in: *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, 179-216.
- [236] P. Castaño, Hidrocrackeo de aromáticos ligeros a n-alcanos C2+. Variables de proceso y modelado cinético., Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 2006.
- [237] J. Chastain, R.C. King, Handbook of X ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and Interpretation of XPS data, 2nd ed., Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1992.
- [238] J.M. Niemantsverdriet, Photoemission and Auger spectroscopy, in: *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, 39-83.

-
- [239] P.L.J. Gunter, J.M. Niemantsverdriet, F.H. Ribeiro, G.A. Somorjai, Surface science approach to modeling supported catalysts, *Cat. Rev.* 39 (1997) 77-168.
- [240] L.R. Raddi de Araujo, M. Schmal, The calcination effects on Pt/HZSM-5 catalysts in the aromatization of propane, *Appl. Cat. A: Gen.* 203 (2000) 275-284.
- [241] J.M. Niemantsverdriet, Vibrational spectroscopy, in: *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, 217-249.
- [242] O.P. Tkachenko, E.S. Shpiro, N.I. Jaeger, R. Lamber, G. Schulz-Ekloff, H. Landmesser, Strong modification of Pt-CO interaction caused by alloying with chromium in Pt-Cr/HZSM-5 catalysts, *Catal. Lett.* 23 (1994) 251-262.
- [243] A. Bourane, D. Bianchi, Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst: From the surface elementary steps to light-off tests: I. kinetic study of the oxidation of the linear CO species, *J. Catal.* 202 (2001) 34-44.
- [244] C. Dablemont, P. Lang, C. Mangeney, J.Y. Piquemal, V. Petkov, F. Herbst, G. Viau, FTIR and XPS study of Pt nanoparticle functionalization and interaction with alumina, *Langmuir* 24 (2008) 5832-5841.
- [245] A. Gutiérrez, Valorización por hidrocraqueo de corrientes aromáticas en la refinería sostenible, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 2010.
- [246] B. Iñarra, Procedimiento para la evaluación industrial de catalizadores bimetálicos de reformado de naftas. Empleo de reacciones tipo test como medio de caracterización, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 2006.
- [247] P. Castaño, J.M. Arandes, B. Pawelec, M. Olazar, J. Bilbao, Kinetic modeling for assessing the product distribution in toluene hydrocracking on a Pt/HZSM-5 catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1043-1050.
- [248] P. Castaño, B. Pawelec, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, J.M. Arandes, The role of zeolite acidity in coupled toluene hydrogenation and ring opening in one and two steps, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 665-671.
-

- [249] C. López Cruz, Materiales mesoporosos y zeolitas deslaminadas como soportes para catalizadores de Fischer-Tropsch basados en cobalto, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia UPV, 2004.
- [250] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [251] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Synthetic mesoporous crystalline material, US Patent 5098684, 24-3-1992.
- [252] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [253] M.L. Peña, Q. Kan, A. Corma, F. Rey, Synthesis of cubic mesoporous MCM-48 materials from the system SiO₂:CTAOH/Br:H₂O, *Microporous Mesoporous Mater.* 44-45 (2001) 9-16.
- [254] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, Development of a formation mechanism for M41S materials, in: *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 84*, Elsevier, Amsterdam, 1994, 53-60.
- [255] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [256] Z. Luan, C.F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, Mesopore molecular sieve MCM-41 containing framework aluminum, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1018-1024.
- [257] A. Corma, T. Navarro, F. Rey, One step synthesis of highly active and selective epoxidation catalysts formed by organic-inorganic Ti containing mesoporous composites, *Chem. Commun.* (1998) 1899-1900.

-
- [258] N.B. Castagnola, P.K. Dutta, Nanometer-sized zeolite X crystals: Use as photochemical hosts, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1696-1702.
- [259] G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, O. Terasaki, Synthesis and characterization of high-quality zeolite LTA and FAU single nanocrystals, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1483-1486.
- [260] S. Mintova, V. Valtchev, Synthesis of nanosized FAU-type zeolite, in: *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 125*, Elsevier, Amsterdam, 1999, 141-148.
- [261] C. Madsen, J.H. Jacobsen, Nanosized zeolite crystals-convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis, *Chem. Commun.* (1999) 673-674.
- [262] S. Mintova, N.H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, Mechanism of zeolite a nanocrystal growth from colloids at room temperature, *Science* 283 (1999) 958-960.
- [263] M. Xu, M. Cheng, X. Bao, Growth of ultrafine zeolite Y crystals on metakaolin microspheres, *Chem. Commun.* (2000) 1873-1874.
- [264] A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts, *Nature* 396 (1998) 353-356.
- [265] Y.J. Lee, J.H. Kim, S.H. Kim, S.B. Hong, G. Seo, Nanocrystalline beta zeolite: An efficient solid acid catalyst for the liquid-phase degradation of high-density polyethylene, *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) 160-167.
- [266] J.Y. Lee, S.M. Park, S.K. Saha, S.J. Cho, G. Seo, Liquid-phase degradation of polyethylene (PE) over MFI zeolites with mesopores: Effects of the structure of PE and the characteristics of mesopores, *Appl. Catal. B: Environ.* 108 (2011) 61-71.
- [267] J.F. Mastral, C. Berruero, M. Gea, J. Ceamanos, Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 3330-3338.
-

- [268] Y.S. You, J.H. Kim, G. Seo, Liquid-phase catalytic degradation of polyethylene wax over MFI zeolites with different particle sizes, *Polym. Degrad. Stab.* 70 (2000) 365-371.
- [269] A. Corma, V. Fornés, J.M. Guil, S. Pergher, T.L. Maesen, J.G. Buglass, Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite, *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 301-309.
- [270] A. Corma, U. Diaz, M.E. Domine, V. Fornés, New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation reactions using H₂O₂, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2804-2809.
- [271] J. Hao, Y. Wang, G. Liu, J. Zhang, G. Li, X. Ma, Synthesis of ITQ-2 zeolites and catalytic performance in n-dodecane cracking, *Chin. J. Chem. Eng.* 22 (2014) 869-874.
- [272] A. Chica, U. Diaz, V. Fornés, A. Corma, Changing the hydroisomerization to hydrocracking ratio of long chain alkanes by varying the level of delamination in zeolitic (ITQ-6) materials, *Catal. Today* 147 (2009) 179-185.
- [273] A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, Catalytic performance of the new delaminated ITQ-2 zeolite for mild hydrocracking and aromatic hydrogenation processes, *J. Catal.* 200 (2001) 259-269.
- [274] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 879-890.
- [275] B.J. Schoeman, J. Sterte, J.E. Otterstedt, The synthesis of discrete colloidal zeolite particles, in: *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 83*, Elsevier, 1994, 49-56.
- [276] A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, J.E. Otterstedt, The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1, *Zeolites* 14 (1994) 557-567.
- [277] S.P. Naik, J.C. Chen, A.S. Chiang, Synthesis of silicalite nanocrystals via the steaming of surfactant protected precursors, *Micropor. Mesopor. Mater.* 54 (2002) 293-303.

-
- [278] R. Van Grieken, J.L. Sotelo, J.M. Menendez, J.A. Melero, Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39 (2000) 135-147.
- [279] J.M. Rodriguez, Nuevos métodos de síntesis de zeolitas nanocristalinas como catalizadores de craqueo de poliolefinas, Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, 2006.
- [280] M.J. Treacy, J.B. Higgins, Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, 4th ed., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [281] A. Corma, V. Fornés, Delaminated zeolites as active catalysts for processing large molecules, in: *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 135*, Elsevier, 2001, 73-82.
- [282] A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, J.M. Guil, R. Guil-López, S. Nicolopoulos, J.G. Calbet, M. Vallet-Regi, Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure, *Zeolites* 16 (1996) 7-14.
- [283] L. Schreyeck, P. Caullet, J.C. Mougénel, J.L. Guth, B. Marler, PREFER: A new layered (alumino) silicate precursor of FER-type zeolite, *Micropor. Mater.* 6 (1996) 259-271.
- [284] T.V. Whittam, Zeolites Nu-6 (1) and Nu-6 (2), US Patent 4397825, 9-8-1983.
- [285] P. Concepción, C. López, A. Martínez, V.F. Puentes, Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer-Tropsch synthesis reaction, *J. Catal.* 228 (2004) 321-332.
- [286] A. Corma, A. Chica, U. Díaz, V. Fornés, Delaminated microporous solid, Patent EP 1102630B1, 16-10-2002.
- [287] A. Corma, U. Díaz, M.E. Domine, V. Fornés, AlITQ-6 and TiITQ-6: Synthesis, characterization, and catalytic activity, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 1499-1501.
-

- [288] E. Dimitrakakis, A. Janz, B. Bilitewski, E. Gidakos, Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste, *Waste Manage.* 29 (2009) 2700-2706.
- [289] V. Thirtha, R. Lehman, T. Nosker, Effect of additives on the compositional glass transition variation in PS/PP blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 3987-3992.
- [290] N.P. Cheremisinoff, *Elastomer technology handbook*, 1st ed., CRC Press, Boca Ratón, 1993.