



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



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



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DEL PROCESO DE
HIDROCRAQUEO CATALÍTICO DE
PB Y HIPS VÍRGENES SOBRE
0,5%Pt/HBETA

Alumno *Pérez del Notario Carlos, Álvaro*

Fecha *Junio 2015*

Directora

Dra. M^a Pilar González Marcos

Curso Académico

2014/15

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	6
3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS EXPERIMENTALES	7
3.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	7
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	7
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS	11
3.4 HIDROCRAQUEO	13
3.5 TRATAMIENTO CINÉTICO DE LOS DATOS	14
4. RESULTADOS	16
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	16
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS	17
4.3 HIDROCRAQUEO	22
5. CONCLUSIONES	39
6. NOMENCLATURA	41
6.1 VARIABLES	41
6.2 ACRÓNIMOS	42
7. BIBLIOGRAFÍA	44

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, los plásticos están presentes en multitud de aplicaciones debido a sus buenas propiedades y bajo coste. Sin embargo, el corto uso de algunas aplicaciones y la baja degradabilidad de estos materiales, provoca un problema medioambiental (Parlamento Europeo, 2008). La cantidad de residuos plásticos ha alcanzado los 25,1 Mt al año en Europa (PlasticsEurope, 2012)

Los residuos plásticos engloban a su vez los desechos de equipos eléctricos y electrónicos (WEEE). La producción global de WEEE se sitúa en torno a 40 millones de toneladas al año, y los residuos sólidos municipales aumentan rápidamente (Yang y cols., 2013). En Europa, la cantidad de WEEE generada es de 12 millones de toneladas por año, de los cuales sólo se trata un 18% (Menad y cols., 2013). En torno a 100 millones de teléfonos móviles y 17 millones de ordenadores se desechan cada año a nivel mundial (Yamane y cols., 2011).

Actualmente, los WEEE se acumulan en vertederos (Ongondo y cols., 2011) o se exportan de forma incontrolada a países en vías de desarrollo (Tanskanen y cols., 2013). Estas opciones de gestionar los WEEE conllevan una peligrosidad ambiental, ya que provocan una alta ocupación de espacio y contaminación ambiental asociada. La incineración de residuos electrónicos no es una medida adecuada para deshacerse de este tipo de residuos, debido a que contienen componentes peligrosos para el medio ambiente y la salud humana (Wang y Xu, 2014). Sin embargo, el reciclado mecánico de WEEE no es rentable económicamente ni ambientalmente viable (Luda y cols., 2005).

Debido a que la disponibilidad de materias primas para la producción de polímeros es limitada y, además, cada vez se presta mayor atención a los asuntos medioambientales, es necesario cerrar el ciclo de vida de dichos materiales y centrarse en la reconversión de residuos plásticos a nuevos productos (Vilaplana y cols., 2007).

El reciclaje primario y secundario ofrece beneficios económicos y ecológicos, así como la reducción de la extracción de recursos naturales y un mayor ahorro de energía que la incineración (Fussler, 1990). Las directivas europeas establecen objetivos de cantidad mínima de residuos reaprovechados (Comunidad Europea, 2010).

El reciclaje de WEEE es importante, no sólo desde el punto de vista del tratamiento de residuos, sino también de la recuperación de metales valiosos (Salbidegoitia y cols., 2015; Cui y Forssberg, 2003).

En general, la recuperación es la estrategia más interesante, debido a que los residuos realizan una función muy útil al remplazar otros materiales valiosos. En cuanto a los residuos plásticos, esta estrategia se basa en la recuperación de energía o en la transformación en materias primas o combustibles mediante procesos térmicos o catalíticos. La recuperación puede aplicarse directamente a residuos plásticos de diferentes características, que incluyan mezclas de polímeros usados de difícil separación (Fuentes-Ordóñez y cols., 2013).

Algunos estudios muestran que un correcto método de pirólisis puede ser la solución a los problemas de tratamiento y minimización de los residuos de goma, como puede ser el PB (Lin y cols., 1996). La pirólisis se lleva a cabo en atmósfera reductora a temperaturas de hasta 1073 K. En este proceso, los residuos plásticos pueden convertirse en corrientes petroquímicas, tales como nafta, hidrocarburos líquidos o parafínicos y gases (Aguado y cols., 2008). Sin embargo, numerosos estudios muestran que los aceites de pirólisis contienen

principalmente componentes aromáticos, así como fosfatos, resultantes de la descomposición de los retardantes de llama, tales como tretrabromobisfenol A y fosfato de trifenilo (Liu y cols., 2008; Vasile y cols., 2007).

La alta producción de compuestos aromáticos restringe el uso del producto como combustible y obliga a que se requiera de un tratamiento de hidrogenación posterior para obtener productos de mayor valor añadido (Arandes y cols., 2003). Además, la ausencia de hidrógeno durante el craqueo da lugar a un gasóleo que contiene unas fracciones de alto punto de ebullición y que pueden contener impurezas tales como azufre y cloro (Aguado y Serrano, 1999).

Por ello, para el aprovechamiento de residuos plásticos se pueden utilizar procesos catalíticos de refinado, como es el hidrocraqueo. Este proceso aúna pirólisis e hidrotreatmento, y tiene las ventajas del craqueo catalítico y de los tratamientos de hidrogenación (Martínez y Corma, 2011).

El proceso de hidrocraqueo puede lograr una conversión total del plástico, dando lugar a un combustible líquido de alto valor con un contenido bajo en aromáticos y heteroátomos (Fuentes-Ordoñez y cols., 2013).

Además, el uso de catalizador e hidrógeno en el proceso de hidrocraqueo puede disminuir la temperatura de operación respecto al craqueo térmico, y obtener productos de máximo interés, tal como una fracción de líquido con alto contenido de isoparafinas y baja concentración de aromáticos y olefinas (Bilitewski y cols., 1996). La degradación catalítica aumenta las velocidades de degradación y es posible el control de los productos formados (Gupta y Madras, 2004).

La degradación de plásticos mediante procesos térmicos presenta limitaciones de transferencia de calor y masa debido al gran tamaño de las moléculas y su alta viscosidad (Szekely y cols., 1987). Para la realización del modelado cinético y la evaluación del catalizador es necesario operar en ausencia de control de transferencia de materia (Fuentes-Ordoñez y cols., 2013).

Fuentes-Ordoñez y cols. (2013) realizaron un hidrocraqueo de PS disuelto en decalina en un tanque agitado a alta temperatura, con alta presión de hidrógeno y en presencia del catalizador bifuncional 0,5%Pt/HBeta. Determinaron las condiciones de operación necesarias para evitar el control externo gas-líquido y líquido-sólido de la transferencia de materia y trabajar en condiciones de control cinético, tras la realización de un análisis experimental y teórico.

Además, Fuentes-Ordoñez y cols. (2014), tras el estudio el mismo sistema, establecen que cuando existen polímeros como reactivos se produce una mejora de la actividad del catalizador al aumentar la superficie externa y la dispersión de las partículas del metal.

Generalmente, los WEEE se componen de metal (40%), plástico (30%) y óxidos refractarios (30%) (Cui y Forssberg, 2003). Entre los componentes más comunes en aparatos electrónicos se encuentran el poliestireno de alto impacto (HIPS) (42% en peso), el copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) (38% en peso) y el polipropileno (PP) (10% en peso). El HIPS es el plástico predominante en cubiertas de televisiones, mientras que el ABS tiene un mayor uso en ordenadores, monitores e impresoras. Pequeñas cantidades de otros plásticos, como policarbonatos (PC), policloruro de vinilo (PVC), poliamidas (PA) o mezclas de ABS y PC, también pueden estar presentes en los WEEE. El fenol y las resinas epoxi son

materiales termoestables que han sido ampliamente usados como revestimientos de dispositivos electrónicos por sus excelentes propiedades térmicas (Stenvall y cols., 2013).

El polibutadieno (PB) es un elastómero ampliamente usado en la industria (neumáticos, correas o juntas), debido a sus propiedades mecánicas y térmicas, especialmente a bajas temperaturas. Se trata de una goma sintética y es común encontrarlo en combinación con otros elastómeros y, en mezclas de diferentes proporciones, modificando la resistencia al impacto para el poliestireno (PS), con el que forma el HIPS, y en el acrilonitrilo-butadieno-estireno, ABS (Mazocca y cols., 2010). Existen diferentes tipos de PB, en función de las condiciones y, sobre todo, el catalizador que se use en su síntesis, que se caracterizan por diferentes proporciones de los tres tipos de isómeros: *cis*, *trans* y *vinil*, dependiendo de qué doble enlace del 1,3-butadieno polimeriza.

Las principales aplicaciones del HIPS son en empaquetado, contenedores, partes de dispositivos y partes internas de aparatos electrónicos de uso doméstico. En la actualidad, el HIPS compite con el copolímero ABS y está reemplazando gradualmente el mercado del ABS, debido a que presenta parecidas propiedades y a su bajo coste (Marcilla y cols., 2007).

El polímero HIPS es un sistema multifásico en el que el PB está dispersado en una matriz de PS rígida. Por ello, el HIPS mejora las propiedades del PS, aumentando su resistencia a la fractura. A su vez, se produce una reducción de la transparencia y de la resistencia a la tracción (Marcilla y cols., 2009; Vishwa-Prasad y Singh, 1997).

El PS es un polímero de vinilo que da lugar a una amplia familia de polímeros construidos a partir de monómeros vinilo que contienen enlaces C=C. Las moléculas de PS tienen una cadena principal de carbono, en la que un anillo bencénico se une a uno de cada dos átomos de carbono.

Un copolímero de HIPS contiene entre un 10 y un 20% de PB (Gupta y Viswanath, 1998). Las propiedades finales del producto dependen de numerosas variables, como el peso molecular, la distribución del PS polimerizado y de la goma utilizada, la composición y concentración de la goma, el tamaño de las partículas de la fase de goma dispersada, el volumen de la fase de la goma y el grado de inserción y de reticulación. Las propiedades del HIPS dependen en gran medida de la proporción PB y este dato no suele ser facilitado por los fabricantes (Marcilla y cols., 2007).

Lin y cols. (1996) han llevado a cabo termogravimetrías de PB en atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperaturas de 450-850 K. Los autores proponen dos modelos de reacciones, para las cuales se han obtenido unas energías de activación de 59,8 y 197 kJ/mol, respectivamente. Los productos gaseosos obtenidos de la pirólisis de PB contienen hidrógeno, metano, etano, propileno, butano, butadieno, etc. Los productos líquidos principales son benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, limoneno y naftaleno. Brazier y Schwartz (1978) establecen que la primera reacción exotérmica se corresponde con la despolimerización. En la segunda etapa, el polímero que no se ha degradado se reticula y cicla, dando lugar a un residuo sólido que se descompone de forma endotérmica.

Cuando la rampa de calentamiento de la termogravimetría de PB es de 100 K/min se observan las dos etapas descritas anteriormente. Sin embargo, cuando la rampa es de 10 K/min se observa una única descomposición a 734 K. Este hecho muestra que la reticulación térmica inhibe la primera etapa de degradación. El autor concluye que al aumentar la velocidad de

calentamiento el grado de reticulación aumenta y, por lo tanto, aumenta la temperatura de descomposición del polímero (McCreedy y Keskkula, 1979).

Gupte y Madras (2004) llevaron a cabo la degradación catalítica de *cis*-1,4-polibutadieno en una disolución de difenil éter y un catalizador Fischer-Tropsch de cobalto. La degradación de PB en disolución se lleva a cabo mediante reacciones de escisión aleatorias, que se pueden modelar a través de la evolución del peso molecular de las cadenas de polímero. Las energías de activación obtenidas por los autores para la degradación de PB en disolución fueron de 130 y 108 kJ/mol para la degradación térmica y la degradación catalítica, respectivamente. Así pues, la energía de activación de la segunda fase de la pirólisis de PB es significativamente mayor que la de las degradaciones térmica y catalítica en disolución.

En cuanto a los perfiles termogravimétricos para HIPS, el pico principal se debe a la descomposición predominante del PS. Puede observarse que el pico se da a temperaturas menores a medida que disminuye el tamaño de partícula (Marcilla y cols., 2007).

Cuando la degradación de PB y PS se realiza de forma separada, ambos polímeros desprenden materiales volátiles a temperaturas superiores a 823 K. A pesar de que el PB es inicialmente menos estable, durante la volatilización se observa en la mezcla que el PS se estabiliza (McNeil y Stevenson, 1985).

Cuando el copolímero HIPS se calienta, la primera reacción que se produce es la de ciclación de las secciones de PB de las cadenas, produciendo 1,2-butadieno y 4-vinilciclohexeno. Los autores concluyen que existe una mayor estabilización del copolímero en comparación con la mezcla (McNeill y Stevenson, 1985).

La degradación del HIPS se lleva a cabo mediante escisiones aleatorias de la cadena gracias a los enlaces débiles. Como ya se ha comentado, el HIPS es un copolímero aleatorio y las moléculas de butadieno están distribuidas aleatoriamente a lo largo de las cadenas. Por ello, habrá mayor número de enlaces débiles. Cuando las mezclas de PS y PB se degradan, la velocidad de degradación del PS se reduce notablemente con el tiempo y, cuando el PB se degrada, la degradación del PS se inhibe. Esto se debe a que los productos de degradación del PB, particularmente el 4-vinilciclohexeno, actúan como inhibidores de radicales libres (Gupte y cols., 1983).

El peso molecular medio en masa (M_w) para una muestra de HIPS virgen de entre 70 y 80% de PS, calculado por Gupte y cols. (1983), es de $190.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

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

Estos soportes disponen de dos tipos de centros ácidos: el centro ácido de tipo Brønsted, que es capaz de transferir un protón de la molécula adsorbida, y el de tipo Lewis, por el cual se comparte un par de electrones procedente de la molécula básica adsorbida (Chatterjee, 2010).

Entre estos materiales zeolíticos se encuentra la zeolita Beta, que es un material rico en silicio, con un tamaño de poro grande, que fue sintetizada por primera vez en 1967 (Wadlinger, 1967). La estructura de la zeolita Beta fue descrita por primera vez por Treacy y Newsam (1988) como un híbrido entre dos estructuras distintas pero similares, que presentan simetría tetragonal y monoclinica. Ambos sistemas están constituidos por anillos de 12 átomos de oxígeno, que dan lugar a canales tridimensionales interconectados. Este tipo de zeolitas presenta un sistema tridimensional con una relación Si/Al superior a 10.

En cuanto a su estructura, en las zeolitas existe el término de selectividad de forma, es decir, la distribución de productos de una determinada reacción catalizada por zeolitas viene determinada por su tamaño de poro (Corma, 2003).

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

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

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

Fuentes-Ordoñez y cols. (2014), tras el estudio de diferentes catalizadores para el hidrocrackeo de PS, exponen que los catalizadores de soportes mesoporosos presentan una actividad incluso tres veces superior a la de los soportes microporosos. Además, establecen que la actividad catalítica va directamente asociada a la superficie externa, lo que provoca menores resistencias a la transferencia de materia y una mayor accesibilidad de las moléculas de PS a los centros activos del catalizador. A su vez, la accesibilidad a los centros activos produce un descenso del rendimiento a oligómeros y aromáticos.

2. OBJETIVOS

En estudios anteriores, se ha evaluado el proceso de hidrocrqueo catalítico de PS virgen con buenos resultados, debido a la mejora de velocidades de degradación del polímero que produce el catalizador y la calidad de los carburantes producidos en el proceso.

En el proceso de reciclaje de residuos plásticos, como pueden ser los WEEE, es común encontrarse con residuos formados por diferentes tipos de polímeros. Por esta razón, para un reciclaje de cada tipo de plástico individualmente sería necesaria una etapa de separación previa. La separación de los mismos es un proceso caro, más aún tratándose de residuos electrónicos o eléctricos, lo que hace que en muchos casos el reciclaje de estos residuos sea inviable económicamente.

Con el proceso de hidrocrqueo catalítico de residuos plásticos se estudia la posibilidad de un tratamiento conjunto de diferentes polímeros, sin necesidad de separación previa, evitando así el alto coste de esta etapa.

La mayoría de alternativas, como puede ser la pirólisis, dan lugar a productos de una calidad no suficiente buena, lo que hace necesario etapas posteriores para mejorar su calidad y obtener así productos que se puedan comercializar con un valor añadido aceptable. El hidrocrqueo catalítico produce productos de buena calidad, que no requieren de procesos posteriores, lo que permite su uso como carburantes de automoción, lo que les aporta un valor añadido notablemente superior.

El responsable en gran medida del desplazamiento de la selectividad hacia los productos deseados es el catalizador 0,5%Pt/HBeta, que ha sido seleccionado por mostrar el mejor comportamiento en el hidrocrqueo catalítico del PS. La necesidad de una única etapa, junto con el alto valor añadido de los productos de este proceso, puede compensar el coste del catalizador y del equipo necesario para soportar las condiciones de presión.

Debido a las buenas perspectivas de este proceso, se pretende continuar con el estudio de diferentes polímeros para comprobar si, realmente, es factible un tratamiento conjunto de los residuos y que la calidad de los productos continúe siendo elevada. En esta dirección se centra el objetivo de este trabajo: ampliar el abanico de polímeros vírgenes estudiados, centrando el estudio en este caso en el PB y el HIPS vírgenes. Además, el HIPS está formado en gran medida por PS, polímero ya estudiado, por lo que se espera que el comportamiento sea similar.

Para una correcta evaluación del hidrocrqueo catalítico del PB y el HIPS es necesaria la caracterización tanto de ellos como del catalizador utilizado. De esta manera, es posible relacionar sus propiedades con su papel en el hidrocrqueo.

Además, para analizar el efecto del catalizador, se trabajará en control cinético, por lo que utilizarán las condiciones de operación pertinentes que y se fijaron con el PS para evitar el control de la transferencia de materia.

Además, se busca determinar el efecto de las condiciones de operación en la selectividad a diferentes *lumps*, para definir qué producto es más atractivo, naftas o gasóleos, ya que la calidad de los productos depende en gran medida de su composición. El siguiente paso será determinar las condiciones de operación que favorezcan la formación de los productos deseados.

3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS EXPERIMENTALES

3.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Para la preparación del catalizador 0,5%Pt/HBeta, se emplea una zeolita Beta de la marca Zeolyst International, en forma amónica, cuyas propiedades se muestran en la Tabla 3.1. Tras su calcinación a 823 K, se obtiene la forma protónica, HBeta, que es la que se emplea como soporte. Sobre este material, que constituye el soporte y proporciona las propiedades ácidas al catalizador, se pretende introducir un contenido de 0,5% en peso de platino nominal mediante el procedimiento de intercambio iónico.

Tabla 3.1- Características del soporte Beta de partida.

SopORTE	Referencia	SiO ₂ /AlO ₃	Catión	Na ₂ O ₃ , % en masa	Marca
Zeolita BETA	CP814E*	25	Amonio	0,05	Zeolyst International

La sal de platino empleada como precursor metálico es el nitrato de tetraminplatino(II) (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) de la marca Alfa Aesar, con el 99,99% de pureza. El metal se incorpora mediante intercambio iónico. Se parte de una suspensión agitada de 10 g del soporte en 1 L de agua desionizada MiliQ y se añade, gota a gota, una disolución 0,01 M de la sal precursora hasta la cantidad preestablecida para obtener el contenido de platino deseado. Se mantiene la agitación y la temperatura a 353 K durante 24 h. El pH de la suspensión se ajusta con nitrato de amonio (ácido) o con amoniaco (básico) a 7, para que el intercambio iónico se realice únicamente con los cationes de platino. La mezcla se filtra y se lava tres veces con agua desionizada MiliQ y se deja secar en mufla durante la noche (12 h) a 393 K para eliminar el disolvente usado para introducir el metal.

Posteriormente, se realiza una calcinación en atmósfera oxidante a una temperatura tan alta, al menos, como la encontrada durante la reacción. La calcinación tiene como propósito la descomposición del precursor metálico con la formación de un óxido y la remoción de productos gaseosos y los cationes o aniones que han sido previamente introducidos. Se realizó en una mufla programada desde temperatura ambiente hasta 623 K con una rampa de 0,5 K·min⁻¹, y manteniendo dicha temperatura durante 2 h.

Por último, para la activación del catalizador se lleva a cabo una reducción, donde el óxido, o el precursor metálico, se trata mediante flujo de hidrógeno a alta temperatura en un reactor tubular. Las variables, tales como la velocidad de calentamiento, temperatura final, tiempo de reducción, concentración y flujo de hidrógeno tienen que ser cuidadosamente escogidas, para que el metal se reduzca, pero manteniendo un alto grado de dispersión. Se empleó una rampa de calentamiento de 0,5 K·min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 723 K y se mantuvo dicha temperatura durante 2 h. Se utilizó un flujo de 90 mL·min⁻¹·g⁻¹ de 5% de H₂ en argón.

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Se aplicaron distintas técnicas de caracterización, con el fin de determinar las características del catalizador y poderlas relacionar con su actividad y selectividad en el proceso.

Las técnicas de análisis utilizadas en la caracterización del catalizador son: fisisorción de nitrógeno a 77 K, desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH₃),

espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) de distintos adsorbatos, microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM), quimisorción de hidrógeno y espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Las propiedades texturales de los catalizadores se determinaron mediante isothermas de absorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Se realizan con el objetivo de determinar la superficie específica, el tamaño de poro y la superficie externa de los catalizadores. Se lleva a cabo una fisisorción, en la que la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química. La sustancia adsorbida interacciona con el sólido adsorbente mediante fuerzas de interacción intermolecular.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isothermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La adsorción de N_2 a 77 K es la técnica más empleada, debido a que cubre todo el rango de porosidad y a que el nitrógeno interacciona débilmente con todos los sólidos.

El método para medir la superficie de un catalizador está basado en la adsorción física de un gas en la superficie del sólido, donde la superficie específica se obtiene mediante la determinación de la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa de moléculas de gas sobre la muestra.

La determinación de la superficie específica y propiedades texturales del catalizador se realizó en un equipo ASAP 2020 de la marca Micromeritics. Sobre los datos medidos, se aplicaron los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET), t-plot, Horvath-Kawazoe y Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Brunauer y cols., 1938; Horvath y cols., 1983; Barrett y cols., 1951).

Primero, se llevó a cabo la desgasificación de la muestra por debajo de 1,5 Pa a una temperatura de 523 K y se mantuvo durante 12 h, y después la isoterma se obtuvo a la temperatura de ebullición normal del nitrógeno (77 K). La superficie específica se ha evaluado aplicando el método BET a los datos de adsorción obtenidos a presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 0,25; mediante el método t-plot aplicado a los datos de adsorción comprendidos entre presiones relativas de 0,07 y 0,25 se ha evaluado la superficie de microporos. A partir de ellas, la superficie externa se ha calculado como diferencia entre las dos. Para la distribución de diámetros de mesoporo, se ha empleado el método de BJH con los datos de la isoterma de desorción, mientras que la distribución de diámetros de microporo se ha obtenido con el método de Horvath-Kawazoe aplicado a los datos de adsorción a presiones relativas inferiores a 0,012.

Para estudiar la morfología de la zeolita, se utiliza la microscopía electrónica de barrido (SEM). Mediante esta técnica se puede apreciar la textura del catalizador, y el tamaño de partícula, para corroborar la mesoporosidad de la zeolita empleada. Para ello, se utiliza un equipo Schottky (JEOL JSM-7000 F) con una resolución correspondiente a 20 kV.

La desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3) es una técnica que sirve para medir la acidez y la distribución de la fuerza ácida de materiales ácidos. El fundamento de esta técnica consiste en tratar el catalizador con una corriente de amoníaco, que se adsorbe en los centros ácidos accesibles y, a continuación, se somete al material a un programa de calefacción controlada. La desorción de amoníaco que se produce al calentar la muestra tiene lugar a mayor o menor temperatura en función de la fuerza ácida de los centros sobre los que ha sido absorbido.

La selección del amoníaco como adsorbato se debe a sus características básicas, que permiten su adsorción en prácticamente todos los centros ácidos, aun siendo débiles, y a su reducido tamaño, que le permite alcanzar los centros del interior de los poros de la zeolita.

El proceso consta de las etapas que se describen a continuación. En primer lugar, el catalizador se somete a desgasificación para eliminar las sustancias fisisorbidas y quimisorbidas. Tras la desgasificación, se hace circular una corriente de amoníaco, produciéndose el proceso de adsorción. Posteriormente, a la misma temperatura, se hace pasar una corriente de gas inerte. De esta manera, se barre el amoníaco que no se encuentre adsorbido. A continuación, se inicia un proceso de calentamiento programado, produciéndose la desorción, lo que constituye el proceso de TPD propiamente dicho.

De esta manera, se puede calcular tanto la acidez fuerte como la acidez débil de la zeolita, dado que la curva dada por el equipo presenta varios picos en los que cada franja representa una fuerza ácida determinada. Así, la acidez débil representa la franja de 423-553 K, la media de 553-693 K y la fuerte de 693-823 K.

Los ensayos de TPD-NH₃ se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics Autochem II equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La muestra se reduce previamente con un flujo del 5% de H₂ en argón y con una rampa de temperatura de 10 K·min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 723 K y manteniendo dicha temperatura durante 1 h. Después, se produce un cambio a flujo de He y se mantiene durante otra hora. La muestra se enfría a 373 K y comienzan a entrar pulsos de 0,25 cm³ de amoníaco. La molécula básica queda adsorbida en los centros ácidos presentes en la zeolita hasta el punto de saturar la muestra. La técnica TPD se lleva a cabo mediante una rampa de 10 K·min⁻¹ desde 373 K hasta 823 K.

La espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) puede emplearse para análisis tanto cuantitativo como cualitativo de los centros ácidos del sólido, así como de su naturaleza, ya que los distintos adsorbatos presentan diferentes modos vibracionales al incidir un haz de luz infrarroja sobre la molécula adsorbida en los centros ácidos de la muestra.

La piridina es ampliamente usada como adsorbato para probar la acidez de óxidos, zeolitas y materiales de índole similar. Las moléculas de piridina son poco voluminosas, siendo su diámetro cinético de alrededor de 0,6 nm. La espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida da a conocer los centros ácidos de Brønsted (hidroxilos ácidos) y de Lewis (contenido de aluminio en el sólido), y es muy popular por las bandas altamente definidas que se pueden observar en el anillo de la región de deformación (Emeis, 1993).

Los centros Lewis y Brønsted se calculan a partir de la cantidad de piridina absorbida por la muestra de zeolita y, para obtener ese valor, se aplican las relaciones que se indican a continuación (Emeis 1993).

$$C(\text{piridina } B) = \frac{1,88 \times IA(B) \times R^2}{W} \quad (1)$$

$$C(\text{piridina } L) = \frac{1,42 \times IA(L) \times R^2}{W} \quad (2)$$

donde $IA(B)$ e $IA(L)$ representan la intensidad del haz en la región correspondiente a los centros Brønsted y Lewis, respectivamente, R es el radio de la pastilla introducida en el equipo, y W es el peso de la pastilla.

Puesto que se va a trabajar con moléculas de reactivo grandes, se ha empleado también otro adsorbato: la 2,6-di-*terc*-butilpiridina (DTBPy). Se pretende estimar la accesibilidad de la zeolita mediante la medida de los centros ácidos de la superficie externa, que son los accesibles cuando se trabaja con moléculas incómodas, como pueden ser los hidrocarburos de gran tamaño.

Mientras que la piridina puede penetrar fácilmente e interactuar con los centros ácidos situados en la superficie interna de zeolitas, en los canales y las cavidades formados por anillos de 10 y 12 miembros, la DTBPy no puede penetrar dentro de la red del poro del catalizador, por lo que se puede deducir que la DTBPy tan sólo interactúa con la superficie externa de los cristales. Mediante las siguientes ecuaciones, se puede determinar la accesibilidad de una zeolita (Corma y cols., 1998).

$$S_{DTBPy}(teórica) = \frac{A \times S_{py}(Zeolita) \times S_{DTBPy}(Beta)}{A \times S_{py}(Beta)} \quad (3)$$

$$Centros \text{ Ácidos } Interaccionando \text{ DTBPy} = \frac{S_{DTBPy}(Zeolita)}{S_{DTBPy}(Teórica)} \quad (4)$$

donde A representa el coeficiente integrado de extinción molar (IMEC) corregido por el tamaño de partícula (Emeis, 1993). Se toma de partida la zeolita Beta, que tiene una estructura tridimensional con anillos de 12 miembros y se considera de accesibilidad de 100%, y a partir de esa referencia se calcula la accesibilidad del catalizador (Corma y cols., 1998).

Las medidas de FTIR se llevaron a cabo mediante reflectancia difusa (IR-DRIFT), con un equipo Protegé 560 de la marca Nicolet, y los centros Brønsted y Lewis se diferenciaron por la forma de adsorción, de manera que cada uno tiene su ancho de banda característico: los centros Lewis se sitúan en la banda 1445-1450 cm^{-1} , y los centros Brønsted en la banda 1540-1545 cm^{-1} . De la misma manera, con el mismo equipo se lleva a cabo la prueba de accesibilidad con DTBPy y, mediante el pico mostrado en el ancho de banda 3370, se puede determinar la accesibilidad con las ecuaciones (3) y (4).

Con el objetivo de determinar la distribución de platino obtenida sobre el soporte catalítico se aplicó microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se trata de una técnica que se basa en el análisis microestructural de materiales sólidos con una resolución hasta la escala subnanométrica, donde una fina muestra es bombardeada por un haz de electrones. Este haz electrónico tiene la suficiente energía para ser transmitida a la muestra.

Esta técnica es una de las más usadas en la actualidad, debido a que la preparación y el manejo de las muestras es muy fácil, y los datos reportados son muy reproducibles. A diferencia de otros métodos usados para estudiar la estructura de cuerpos altamente dispersos y porosos, la microscopía electrónica permite observar directamente la distribución de las partículas sobre la superficie del soporte. Esta técnica de caracterización puede aplicarse para conocer la dispersión de la fase metálica, y proporciona información sobre su tamaño, forma, distribución y orientación.

En este caso, las medidas de TEM se llevaron a cabo en un microscopio Philips CM200 equipado con un cañón de LaB_6 como fuente de electrones de 200 kV, y las imágenes se obtuvieron con una cámara CCD de alta resolución.

La dispersión metálica se define como la relación entre el número de átomos metálicos superficiales, N_s , y el número total de átomos metálicos, N_{tot} . Además de la microscopía TEM, el procedimiento más habitual para determinar la dispersión es la quimisorción. En este proceso, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta. En la adsorción química se produce una reacción química que es la que da como resultado la unión entre el adsorbato y el adsorbente.

El adsorbato más común en quimisorción es el H_2 , ya que tiene una estequiometría sencilla de quimisorción sobre la superficie de los centros metálicos. En el caso del platino, se produce una adsorción disociativa, donde cada molécula de hidrógeno se disocia y se quimisorbe en dos átomos de platino superficiales. La quimisorción de hidrógeno, por tanto, permite definir los átomos de platino superficiales presentes en el catalizador, N_s .

En este caso, la quimisorción de hidrógeno se llevó a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2020C a 308 K. Inicialmente, la muestra se desgasificó por debajo de 1,5 Pa durante 12 h a una temperatura de 573 K y se redujo *a posteriori* mediante un flujo de H_2 a 623 K durante 2 h. Por último, se retiró el hidrógeno del medio por un sistema de vacío (menor a 1,5 Pa) a 633 K durante 1,5 h y, después, se enfrió a 308 K.

Tanto la técnica TEM como la quimisorción de hidrógeno proporcionan información sobre la dispersión metálica. La TEM proporciona información local, y puede dar errores importantes si la muestra es muy heterogénea. La quimisorción de hidrógeno, por otra parte, proporciona medidas indirectas, que dan información sobre las características medias de la muestra. Una concordancia razonable entre ambas permite asegurar la homogeneidad de la muestra.

Finalmente, el contenido metálico medio de platino en el catalizador, a partir del cual se determina N_{tot} , se determinó mediante digestión y disolución de una muestra de catalizador en medio ácido y posterior medida de la concentración de la disolución obtenida por una técnica de espectroscopía de emisión óptica con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES), que se caracteriza por un bajo límite de detección y una elevada precisión para platino.

La ICP-OES se lleva en un equipo Varian 710-ES, el que se dispone en posición radial. Una cantidad de catalizador, que aporte la concentración de platino necesaria para la medida, se disuelve en agua regia y ácido fluorhídrico y se deja en arena caliente. La longitud de onda utilizada en la medida es de 214,424 nm.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

A continuación, se describen las propiedades de los polímeros utilizados en el hidrocraqueo, así como los métodos utilizados para su caracterización. Dichos polímeros son el PB y el HIPS vírgenes.

Se han empleado como reactivos PB virgen con un peso molecular medio (M_w) de alrededor de $200.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, del tipo con bajo contenido en isómero *cis*-PB (conocido como *low-cis*), con una composición media de los tres isómeros de: 36% *cis*-1,4-polibutadieno, 55% *trans*-1,4-polibutadieno y 9% *vinil*-polibutadieno, que es el que se usa habitualmente como aditivo en plásticos, suministrado por Sigma-Aldrich, y HIPS virgen suministrado por BP.

Los polímeros se han caracterizado mediante cromatografía de permeación de gel (GPC), análisis elemental, análisis termogravimétrico (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC)

y espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), para determinar su composición.

Las muestras de ambos polímeros se analizan por cromatografía de permeación en gel (GPC), en un equipo Waters 2410, empleando detectores de ultravioleta y de índice de refracción. El GPC está equipado con dos columnas HR 1 y HR 4 dentro del horno, para abarcar un amplio rango de pesos moleculares, y se encuentra a una temperatura de 308 K; la fase móvil usada es tetrahidrofurano, con un caudal de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, administrado por una bomba Waters 515 de HPLC.

Para determinar los pesos moleculares de las muestras iniciales de los polímeros es necesaria la calibración inicial del equipo con muestras PB y HIPS de diferente peso molecular. De la misma manera, con patrones de dichos polímeros se preparan disoluciones de diferente concentración y se lleva a cabo otra calibración con los mismos. Ambas calibraciones permiten determinar el grado de degradación y la concentración de ambos polímeros en el proceso.

Las medidas de TG, tanto para el PB como para el HIPS, se han llevado a cabo con una termobalanza Setaram SETSYS Evolution. La rampa de calentamiento utilizada es de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar 873 K en atmósfera de nitrógeno.

Los DSC se han realizado con un calorímetro Mettler Toledo DSC822e en un rango de temperaturas desde 263 a 433 K con una rampa de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, en flujo constante de N_2 .

La espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de los polímeros se ha llevado a cabo en el mismo equipo experimental descrito arriba para la caracterización de catalizadores. El espectro se tomó a temperatura ambiente sobre muestras de películas de plástico soportadas sobre obleas de KBr.

3.4. HIDROCRAQUEO

Las reacciones de hidrocraqueo se realizaron bajo distintas condiciones en un reactor autoclave de acero inoxidable 316 con una capacidad de 300 mL (Figura 3.1) con agitación continua. El plástico se alimenta disuelto al comienzo de la reacción, el catalizador se mantiene en suspensión, y se alimenta hidrógeno hasta la presión fijada. El reactor dispone de un sistema de agitación, controladores de temperatura, presión y flujo, para las entradas y las salidas y un condensador. Las reacciones se llevaron a cabo a 598, 623, 648 y 673 K, la velocidad de agitación fue de 1800 rpm y la presión se fija en 180 bar (Fuentes-Ordóñez y cols., 2013).

La reacción da comienzo tras alcanzar la temperatura fijada, momento en que se pone en funcionamiento la agitación. Las reacciones tienen una duración de 40 min y se toma una muestra líquida cada 10 min para poder analizar la evolución de reactivos y productos. Una vez terminada la reacción, se para la agitación, la alimentación de H_2 y se retira la camisa que supone el flujo de calor al reactor. Se despresuriza el reactor y se analizan los productos gaseosos de reacción. Se pesa el reactor con los productos en el interior para así poder realizar el balance de materia al proceso.

El disolvente empleado en las reacciones es una mezcla comercializada por la marca Sigma-Aldrich de *cis*- y *trans*-decalina (decahidronaftaleno), cuyas propiedades se muestran en la

Tabla 3.2. Este compuesto se eligió por su capacidad de disolver los polímeros y por su alta temperatura crítica, que ayuda a mantener así el proceso en una única fase líquida. La cantidad de polímero empleada en las reacciones es del 5% en peso, para mantener baja la viscosidad de la disolución, y así facilitar la difusión. Por último, la concentración de catalizador se ha mantenido fija en 2,36 g por cada litro de disolución, con un tamaño de partícula 160-250 μm . En estas condiciones, se puede garantizar la ausencia de control por parte de las etapas de difusión (Fuentes-Ordóñez y cols., 2013).

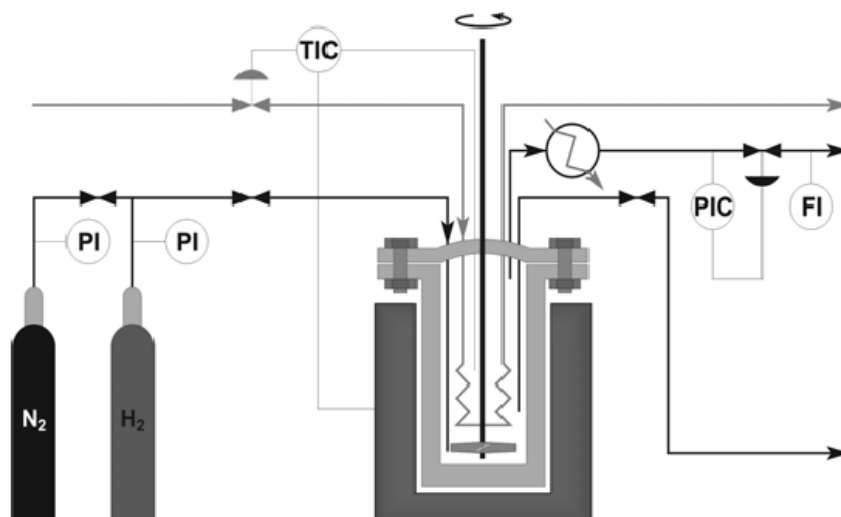
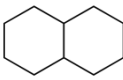


Figura 3.1- Diagrama del sistema de reacción.

La fracción líquida de la reacción se analiza mediante GPC, en el mismo equipo, con los mismos detectores y mismas condiciones que el utilizado para la caracterización de los polímeros.

Tabla 3.2 - Propiedades del disolvente utilizado en el proceso.

Disolvente	Peso molecular, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	T _{ebullición} , K	T _{crítica} , K	P _{crítica} , bar	Molécula
Decahidronaftaleno (mezcla <i>cis</i> + <i>trans</i>)	406	458-468	687	32	

Gracias a las calibraciones realizadas con muestras de diferente peso molecular y concentración de los polímeros se puede hacer un seguimiento del tamaño de las moléculas de los polímeros durante el proceso de hidrocrackeo. Una vez obtenidos estos datos, se puede determinar la conversión (X) como:

$$X = 1 - \frac{C_P}{C_{P0}} \quad (5)$$

donde C_P se refiere a la concentración molar del polímero en la muestra, y C_{P0} a su concentración molar inicial.

Por otro lado, la fracción líquida de la reacción también se analiza mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) en un equipo de Agilent Technologies dotado con inyector automático de líquidos y con una columna PONA 50 m×0,2 mm×0,5 μm de Hewlett Packard. El método de análisis usado contempla un *Split* de 100:1, temperatura de inyector y detector de 573 K, y el siguiente programa en el horno: temperatura inicial de 308 K durante 3,25 min, una primera etapa de calentamiento con rampa de 40 K·min⁻¹ hasta 318 K, que se mantienen durante 3,70 min, una segunda etapa de calentamiento con rampa de 4 K·min⁻¹ hasta 333 K, que se mantiene durante 4,5 min y, finalmente, una rampa de 6,6 K·min⁻¹ hasta 473 K, que se mantienen durante 5 min.

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

3.5. TRATAMIENTO DE DATOS CINÉTICOS

Los procesos de degradación de polímeros, de la misma manera que los procesos de polimerización, se pueden describir mediante tres etapas: iniciación, propagación y terminación; por lo que pueden modelarse mediante el seguimiento de la disminución del peso molecular de las cadenas del polímero y del incremento de los productos de bajo peso molecular.

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

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

En la bibliografía se encuentra ampliamente difundido un modelo cinético sencillo que permite describir la degradación de plásticos en disolución. El modelo está basado en estadística de distribución continua. La evolución de la distribución de pesos moleculares de las cadenas de polímero, M_n , y la conversión de los productos volátiles de degradación, X , permite determinar los coeficientes cinéticos de los dos tipos de reacciones (escisión aleatoria, k_r , y de fin de cadena, k_s) para diferentes temperaturas (Huang y cols., 2006), de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n0}} + k_r t \quad (7)$$

$$-\ln(1 - X) = k_s t \quad (8)$$

La cinética de distribución continua ya ha descrito correctamente la degradación de otros polímeros, como el PS, en estudios anteriores (Madras y cols., 1997; Karmore y Madras, 2000; Huang y cols., 2006), por lo que también se ha utilizado para la degradación de PB y HIPS. Mediante las ecuaciones (7) y (8) se pueden resolver los valores de los coeficientes de velocidad k_r y k_s basándose en los datos experimentales obtenidos.

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.

En primer lugar, es necesario el conocimiento de las propiedades del catalizador, para poder analizar su efecto en el proceso de hidrocraqueo.

Las propiedades texturales del catalizador se muestran en la Tabla 4.1. Se observa que la superficie de microporos representa algo más del 50% del total de superficie BET, manteniendo un valor de superficie externa elevado, lo que es importante cuando se trabaja con polímeros. El volumen de poros, por otro lado, se encuentra mayoritariamente en el intervalo de los meso-macroporos. El diámetro medio de microporos es coherente con el del tipo de zeolita de partida, y el diámetro de mesoporo, junto con la gran contribución de superficie externa, apuntan a que está constituida por la aglomeración de pequeñas partículas, que constituyen la red mesoporosa.

Tabla 4.1- Propiedades texturales del catalizador.

Catalizador	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{ext.}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{\text{meso}}, \text{nm}$	$d_{\text{micro}}, \text{nm}$
Pt/HBeta	406	219	187	0,93	0,10	15,0	0,58

La fuerza ácida del catalizador se ha determinado, como se ha comentado en el apartado anterior, mediante TDP-NH₃. La cuantificación de la acidez se ha realizado por integración de las contribuciones de cada intervalo de temperatura, tras una calibración previa. Los resultados del espectro FTIR de piridina adsorbida se han tratado según el procedimiento de Erneis (1993), para calcular la acidez de los centros Brønsted y Lewis. Los dos resultados se muestran en la Tabla 4.2. También se ha incluido en esta tabla el resultado de acidez externa, expresado en porcentaje, de acuerdo con el procedimiento de Corma y cols. (1998).

Tabla 4.2- Acidez del catalizador determinada por TDP-NH₃ y mediante FTIR de absorción de piridina, así como la externa.

Catalizador	Pt/HBeta	
Acidez, $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$	Total	453
	Débil (373-553 K)	185
	Media (553-693 K)	216
	Fuerte (693-823 K)	52
Acidez, $\mu\text{mol}_{\text{Py}} \cdot \text{g}^{-1}$	Brønsted	225
	Lewis	84
Acidez externa (DTBPy), %	29	

La acidez por TDP-NH₃ es mayoritariamente débil y media, con una pequeña contribución de centros ácidos fuertes. Los centros ácidos de tipo Brønsted son más abundantes que los centros Lewis, con una relación entre ambos de 2,67. Aunque no se indica en los resultados de forma expresa, se ha determinado que tienen una fuerza ácida semejante realizando la adsorción de piridina a varias temperaturas.

En la Tabla 4.3 se muestra la cantidad de platino realmente depositada sobre el catalizador, así como su dispersión y tamaño medio de partícula metálica. La cantidad nominal de metal soportado se pretendía que fuera del 0,5% y se ha obtenido un valor del 0,58%, razonablemente cercano al valor deseado. Fuentes-Ordóñez y cols. (2014) establecen que la dispersión del platino favorece la etapa de iniciación del hidrocraqueo del PS. Por ello, se empleó un método de preparación del catalizador que favoreciese esta dispersión. Se espera que una buena dispersión de platino también favorezca dicha etapa para el PB y el HIPS empleados en este trabajo. Como se puede observar en la tabla, el tamaño de partícula metálica determinado por quimisorción de hidrógeno y mediante imágenes TEM es muy semejante, lo que se traduce en una distribución homogénea de las partículas del metal, con una buena dispersión.

Tabla 4.3- Caracterización de las partículas de platino soportadas sobre el catalizador.

Catalizador	Pt ^a , %	Dispersión del metal ^b , Pt/H	d _{Pt} ^b , nm	d _{Pt} ^c , nm
Pt/HBeta	0,58	60	3,0	2,8

^aICP-OES; ^bQuimisorción de hidrógeno; ^cImágenes TEM.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Para poder analizar de forma adecuada los resultados de actividad, es necesario conocer las características de los polímeros vírgenes empleados como reactivos (PB y HIPS).

Se han determinado los pesos moleculares promedio, M_w y M_n , del PB y del HIPS mediante GPC y, a partir de ellos, su polidispersividad. Los resultados obtenidos pueden observarse en la Tabla 4.4. Tanto el peso molecular promedio en número, M_n , como en masa, M_w , son superiores en el PB que en HIPS y la polidispersividad del HIPS es superior. La polidispersividad se define como la amplitud de la distribución del tamaño de las cadenas de polímero. Por lo tanto, las cadenas de HIPS tienen un tamaño de cadenas más desigual entre ellas que las del PB. Este fenómeno se puede asociar a que las cadenas de HIPS son menos uniformes que las del PB al tratarse de un copolímero.

Tabla 4.4- Distribución de pesos moleculares para el PB y el HIPS.

Muestra	M_n , g·mol ⁻¹	M_w , g·mol ⁻¹	Polidispersividad
PB	120.000	200.000	1,7
HIPS	65.000	155.000	2,4

Además, en la Tabla 4.5 se muestran los resultados del análisis elemental obtenido de ambos polímeros, así como el cociente H/C en base molar. La presencia de menores cantidades de hidrógeno en el HIPS en comparación con el PB se debe a que los anillos bencénicos del PS tienen menor proporción de hidrógeno, al encontrarse más insaturados que el PB.

Tabla 4.5- Análisis elemental y cociente H/C molar del PB y del HIPS.

Muestra	C, %	H, %	N, %	O, %	H/C molar
PB	87,29	10,63	<1	<2	1,45
HIPS	91,49	8,23	<1	<2	1,07

Pesos moleculares: C (12,01 g·mol⁻¹), H (1,01 g·mol⁻¹)

En el análisis elemental se muestra el porcentaje de cada elemento en masa. Calculando los porcentajes molares y realizando el cociente se obtiene el valor de H/C en base molar para ambos polímeros. La relación H/C molar del PB es de 1,45, cercana al valor teórico de 1,5 y dentro de los límites de precisión de la técnica. Para el HIPS, esta relación es de 1,07. Dado que el valor teórico para el PS es de 1, se puede estimar que el contenido de PB se encuentra en torno al 16%. Según Gupta y Viswanath (1998), el HIPS contiene entre un 10 y un 20% en PB, por lo que el valor obtenido concuerda con los valores esperados.

En la Figura 4.1 se muestran los termogramas obtenidos para PB y HIPS vírgenes. Como puede observarse, ambos polímeros se degradan completamente en productos volátiles en un estrecho intervalo de temperaturas. Estas temperaturas, además, dependen en cierta medida de la distribución de pesos moleculares, de modo que resulta difícil distinguir el tipo de polímero de que se trata simplemente mediante termogravimetría.

En el caso del PB, pueden observarse dos pérdidas de peso, Brazier y Schwartz (1978) asocian la primera de ellas a la despolimerización exotérmica, y la segunda, cuya pérdida de peso es la más importante, a que el polímero que no se ha degradado se reticula y cicla, dando lugar a un residuo que se descompone endotérmicamente.

En cuanto al TG del HIPS, la degradación se produce a menores temperaturas. La pérdida de peso se debe mayoritariamente a la descomposición del PS, componente principal del copolímero, aunque no es posible separar la contribución de los diferentes componentes.

En la Figura 4.2 se presentan los perfiles de DSC para PB y HIPS vírgenes, entre 323 y 433 K. En los DSC de polímeros se pueden encontrar dos tipos de transiciones: transiciones de primer orden (picos) asociadas con la temperatura de fusión, y que se relacionan con polímero cristalino, y transiciones de segundo orden (escalones) asociadas con la temperatura de transición vítrea, y que se relacionan con polímero amorfo. Ambas están identificadas en un estrecho intervalo para cada tipo de polímero, y los polímeros, de forma general, están constituidos en mayor o menor medida por polímero cristalino y polímero amorfo.

En el caso del PB con bajo contenido en *cis*, la temperatura de transición vítrea se sitúa en torno a 180 K (Mansilla y cols., 2013), y la temperatura de fusión alrededor de 393 K. El PS, componente mayoritario del HIPS, presenta una temperatura de transición vítrea en torno a 373 K, y una temperatura de fusión del orden de 508 K. En el caso del HIPS, su temperatura de transición vítrea está ligeramente desplazada hacia valores más bajos que la del PS, 361 K, y no se le asocia temperatura de fusión, debido a su baja cristalinidad (Vilaplana y cols., 2007).

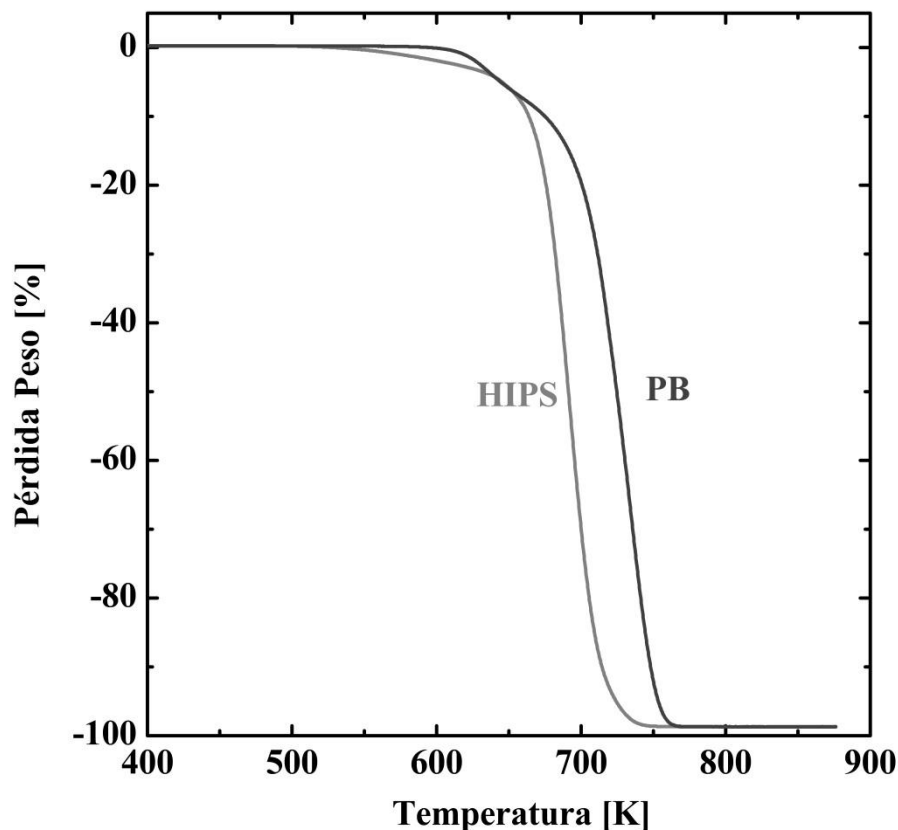


Figura 4.1- Termogramas del PB y del HIPS en atmósfera de nitrógeno y con una rampa de temperatura de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

De acuerdo con esto, en el perfil DSC del PB no se observa ninguna variación significativa correspondiente a la temperatura de transición vítrea, como era de esperar, dado el intervalo de temperaturas en que se ha trabajado. A pesar de ello, se observan pequeñas transiciones de carácter débil alrededor de 400 K, que se pueden asociar a la temperatura de fusión del PB. El resultado, en cualquier caso, parece apuntar a una baja cristalinidad del PB. En cuanto al HIPS, se observa en la Figura 4.2 la presencia de un escalón alrededor de 360 K, que puede asociarse a su temperatura de transición vítrea.

En la Figura 4.3 se observan los espectros correspondientes a la espectroscopía de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) tanto del PB como del HIPS vírgenes. Esta técnica permite identificar compuestos químicos en base a la forma en la que la radiación infrarroja es absorbida por el compuesto, ya que los grupos funcionales y los enlaces moleculares más comunes se relacionan con una determinada longitud de onda.

En el espectro FTIR del PB se observan los picos correspondientes a vibraciones de enlaces C-H de metilenos (1470 , 2850 y 2925 cm^{-1}), y las correspondientes a grupos C=CH correspondientes a sus isómeros: *cis* ($670\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$) y *trans* (965 cm^{-1}). En cuanto al isómero *vinil*, éste queda reflejado en dos picos relativos a las vibraciones del enlace C-H (900 y 3080 cm^{-1}) en grupos C=CH₂. Así pues, se observan los tres isómeros del PB. Cabe recordar que se trata de un PB con contenido en *cis* bajo cuya composición de cada uno de los isómeros es la siguiente: 36% de *cis*, 55% de *trans* y 9% de *vinil*.

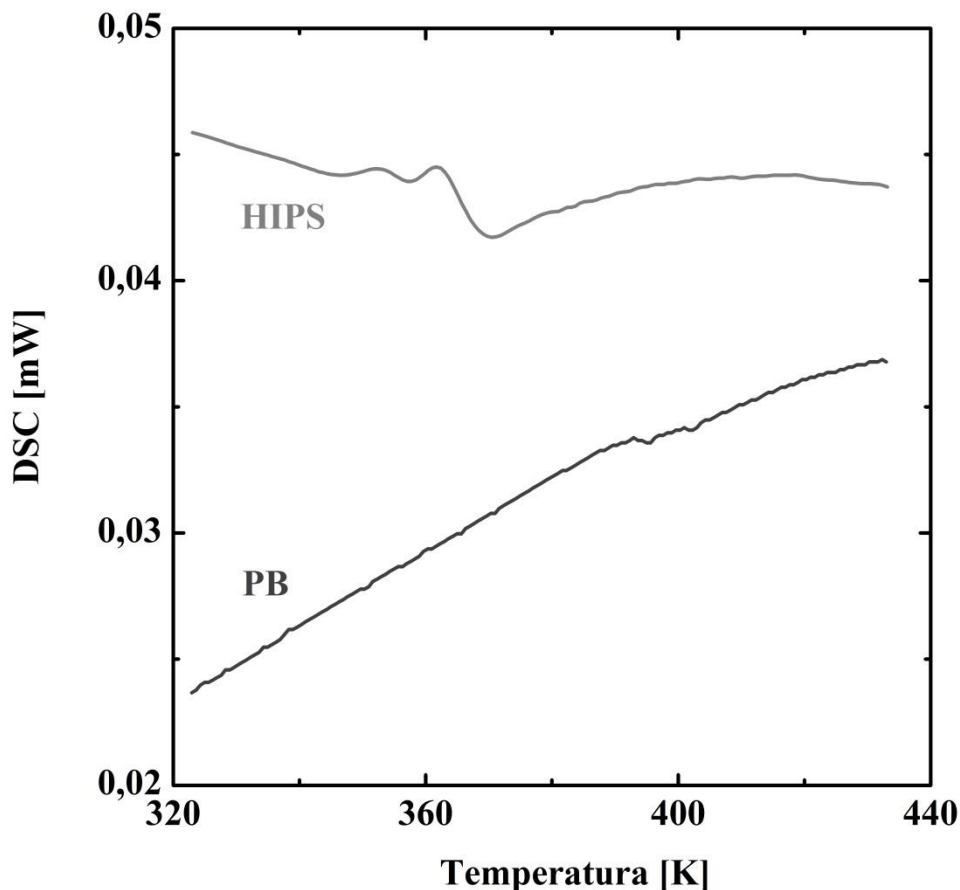


Figura 4.2- Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las muestras de PB y HIPS.

En el caso del HIPS, se advierten, al igual que en el PB, enlaces C-H característicos de los hidrocarburos en general, como son los correspondientes a grupos metileno (1470 , 2850 y 2925 cm^{-1}). El HIPS con el que se ha trabajado tiene una composición de PS alrededor del 86%, según se ha determinado a partir del análisis elemental. La presencia de anillos bencénicos del PS queda reflejada en dos tipos de vibraciones de enlaces. En primer lugar, se observan los enlaces C-H correspondientes a aromáticos monosustituídos ($700\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) y los característicos del benceno ($690\text{-}710\text{ cm}^{-1}$). Por otro lado, se encuentran enlaces C=C característicos de los aromáticos (1450 , 1500 y 1600 cm^{-1}).

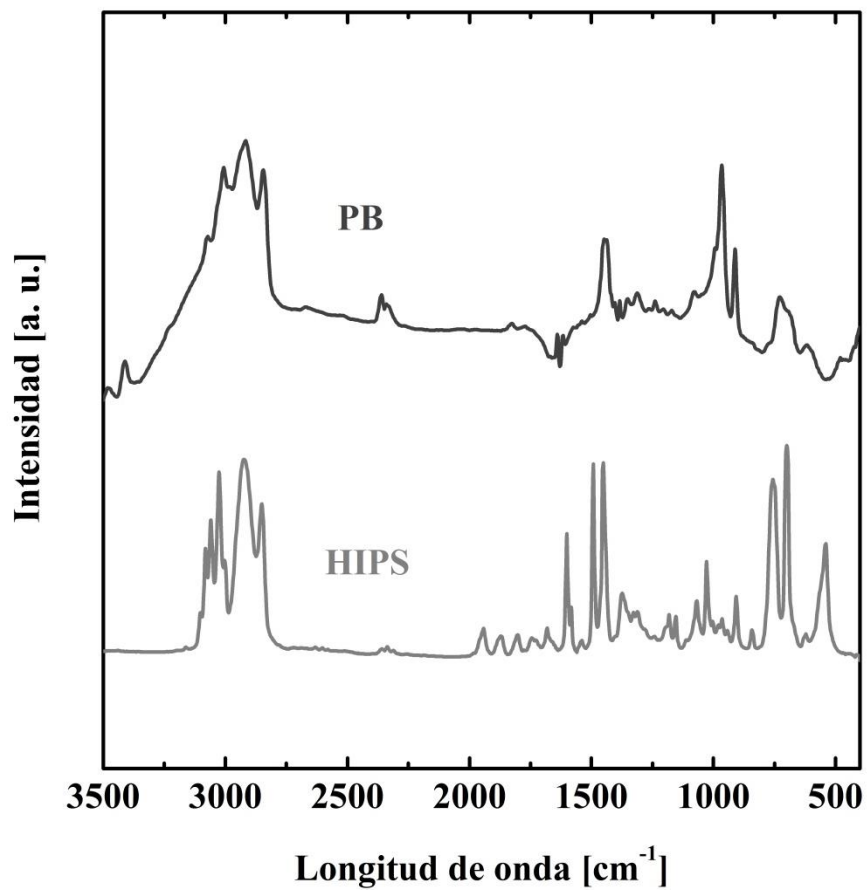


Figura 4.3- Espectro del FTIR para el PB y el HIPS.

4.3 HIDROCRAQUEO

En este apartado se muestran los resultados del hidro craqueo de los polímeros vírgenes PB y HIPS. Las reacciones se han llevado a cabo a 180 bar de presión de H_2 , tanto de forma térmica (sin catalizador) como en presencia del catalizador 0,5%Pt/HBeta. Cada ensayo se ha llevado a cabo a 598, 623, 648, 673 y 698 K. Se pretende analizar las conversiones, el rendimiento y la selectividad de la degradación de ambos polímeros, así como el efecto del catalizador y la temperatura. La concentración molar del polímero, ya sea PB o HIPS, se determina mediante GPC, a tiempo cero y cada 10 min, hasta la finalización del hidro craqueo. Partiendo de dichos valores, se calculan las conversiones a cada tiempo.

En la Figura 4.4 se muestran las conversiones del PB a los 40 min de reacción en función de la temperatura. Como se puede observar, aunque la conversión es alta tanto en presencia como en ausencia de catalizador, el catalizador provoca un aumento sustancial en la conversión y a 698 K se alcanza una conversión prácticamente total, cercana a la unidad. En estas condiciones prácticamente la totalidad del polímero se habría degradado a oligómeros y monómeros.

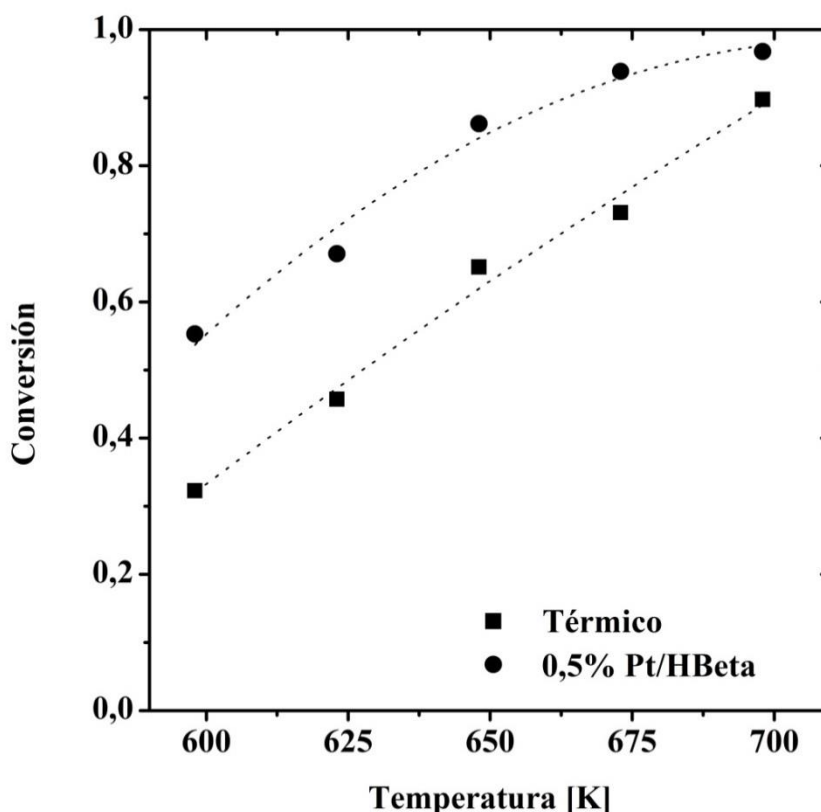


Figura 4.4- Influencia de la temperatura y el catalizador en la conversión transcurridos 40 min del hidro craqueo del PB a 180 bar.

En la Figura 4.5 se muestran los mismos resultados para el HIPS. En este caso, sin necesidad de catalizador, puede alcanzarse la degradación total del polímero a 698 K en 40 min. A pesar de ello, al igual que en el PB, el catalizador provoca un aumento significativo de la conversión, alcanzándose conversiones totales en 40 min a una temperatura 50 K menor que para el proceso térmico. Además, se advierte que a bajas temperaturas el efecto del catalizador es más acusado en el caso del HIPS que en el del PB.

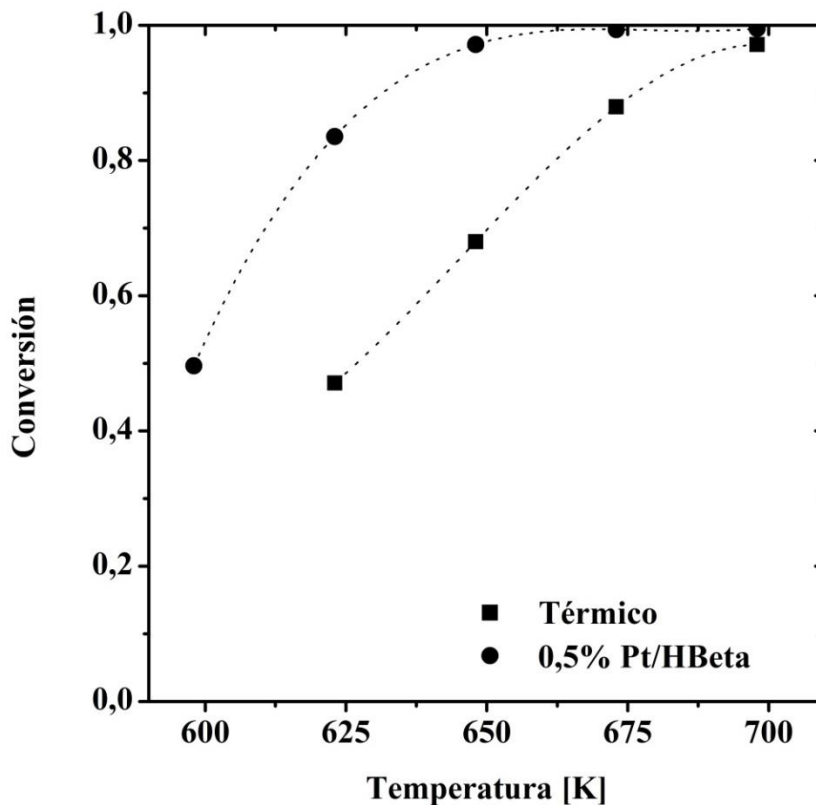


Figura 4.5-Influencia de la temperatura y catalizador en la conversión transcurridos 40 min del hidro craqueo del HIPS a 180 bar.

El modelo cinético de distribución continua trata de describir la degradación del polímero a partir de dos tipos de reacciones. Una de ellas es la velocidad de ruptura de fin de cadena, que viene determinada por el coeficiente k_s , el cual puede determinarse a partir de la evolución de las conversiones. Por otro lado, la velocidad de reacciones de escisión aleatoria de cadena depende del coeficiente k_r , el cual puede calcularse a partir de la evolución del peso molecular del polímero a lo largo de la reacción. Ambos coeficientes se calculan a partir de un ajuste cinético.

En la Figura 4.6 se muestran, como ejemplo, algunos de los ajustes correspondientes al hidro craqueo catalítico del HIPS. Se observa que el ajuste es adecuado a las ecuaciones linealizadas (7) y (8), por lo que puede confirmarse que el modelo de distribución continua describe correctamente la cinética de degradación del polímero, como se había supuesto al comienzo.

Ambos coeficientes cinéticos, k_s y k_r , siguen un comportamiento en función de la temperatura según la ecuación de Arrhenius. La Figura 4.7 muestra los ajustes correspondientes para ambos polímeros, tanto en el proceso térmico como en el catalítico, donde se observa que el ajuste obtenido es adecuado. Así pues, se han determinado las energías de activación y los factores preexponenciales para ambos procesos, tanto térmicos como catalíticos. De acuerdo con la figura, las energías de activación de la ruptura de fin de cadena son semejantes para el mismo polímero tanto en el proceso térmico como en el catalítico, y algo superiores para el HIPS que para el PB.

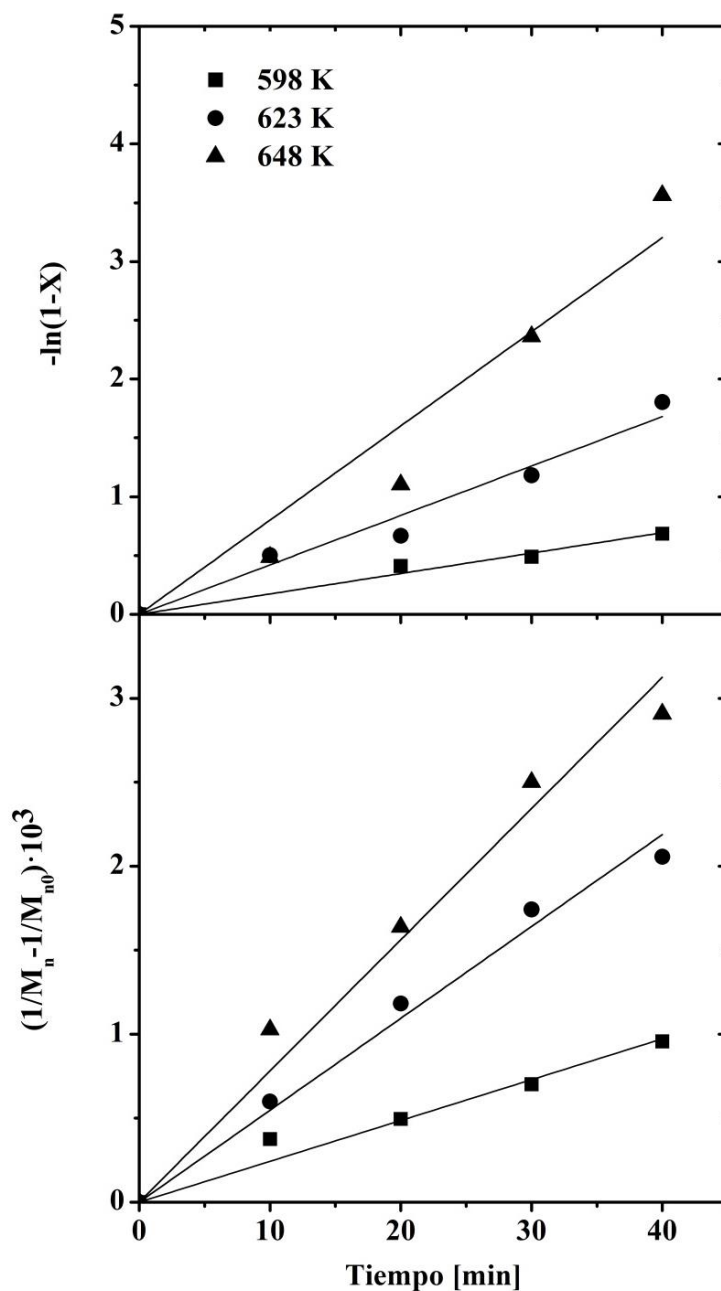


Figura 4.6- Ajuste cinético para obtener k_s y k_r del hidrocraqueo del HIPS en presencia del catalizador 0,5%Pt/HBeta a 180 bar y 598, 623 y 648 K.

En el caso de la escisión aleatoria, todas las energías de activación son semejantes, excepto la del proceso HIPS térmico. En este caso, se observa que la pendiente del ajuste es notablemente superior, lo que se traducirá en una mayor energía de activación de las reacciones de escisión aleatoria en este caso.

En la Tabla 4.6 se muestran las energías de activación de los procesos, tanto térmicos como catalíticos, procedentes del ajuste mostrado en la Figura 4.7. La presencia del catalizador produce una leve reducción de las energías de activación para ambos polímeros. Tanto en las degradaciones térmicas como catalíticas, el HIPS requiere de energías de activación superiores al PB.

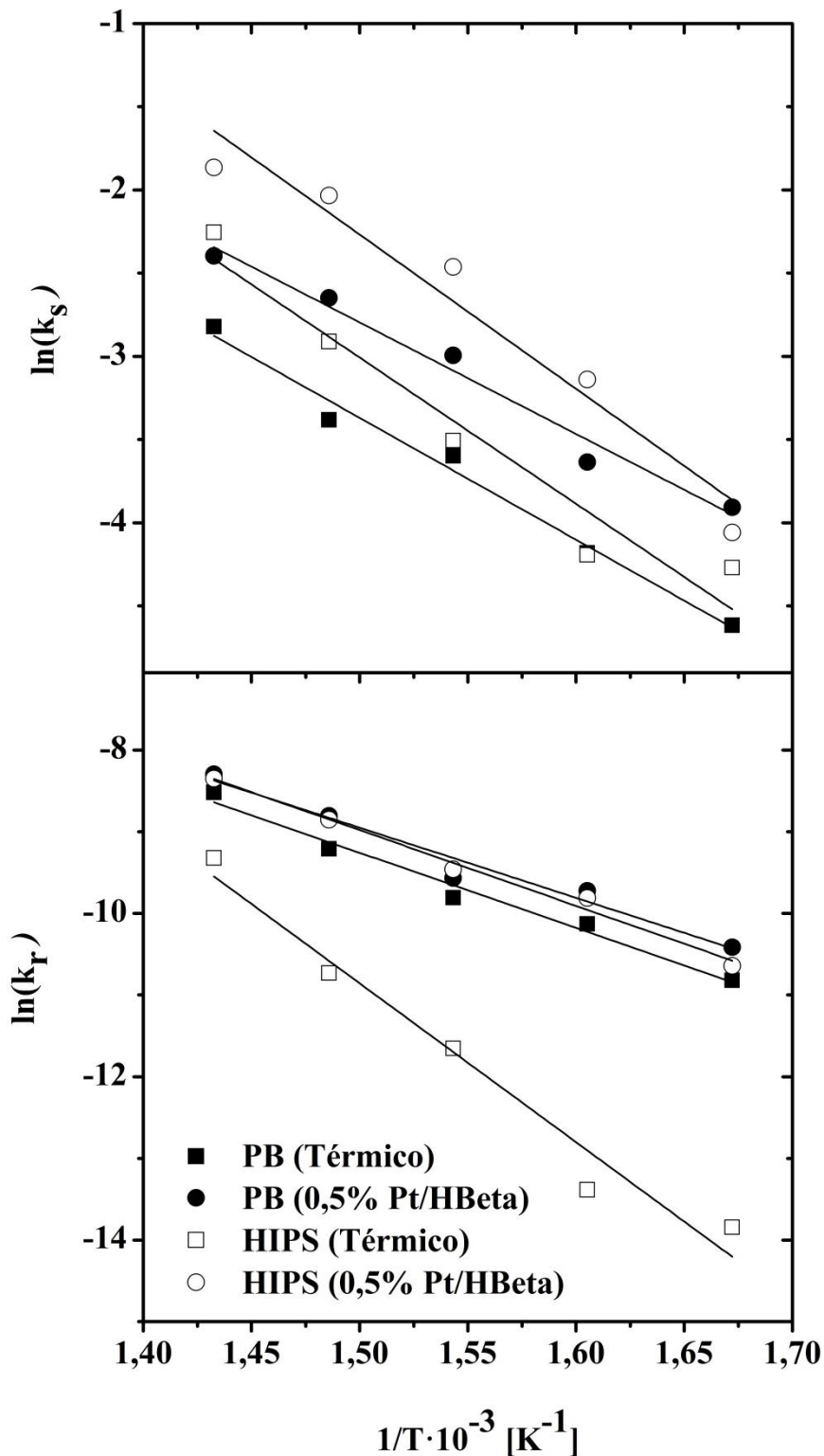


Figura 4.7- Ajuste de Arrhenius de los coeficientes de los coeficientes de velocidad de escisión aleatoria y de fin de cadena para el hidrocrqueo del PB y el HIPS a 180 bar.

Como ya se ha comentado, se advierte que la energía de activación de las reacciones de escisión aleatoria del HIPS es especialmente elevada. En este caso, el catalizador es capaz de reducir dicha energía hasta valores similares a los del PB térmico. Es decir, el uso del catalizador tiene un efecto más acusado sobre las reacciones de escisión aleatoria del HIPS.

La mayor actividad del catalizador sobre las reacciones de escisión aleatoria del HIPS se atribuye a su estructura como copolímero. El HIPS es un copolímero aleatorio, por lo que las moléculas de butadieno están distribuidas a lo largo de las cadenas principales de PS. Por ello, la cantidad de enlaces débiles sobre los que se puedan producir las escisiones de las cadenas es notablemente superior que las del PB (Gupta y cols., 1983).

Tabla 4.6- Efecto del catalizador sobre las energías de activación del hidro craqueo del PB y del HIPS a 180 bar.

	Ruptura	PB		HIPS	
		Térmico	0,5%Pt/HBeta	Térmico	0,5%Pt/HBeta
Energías de activación, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Fin de cadena	61	56	93	77
	Aleatoria	76	71	190	77

En la Figura 4.8 se representa la evolución de los coeficientes k_s y k_r del hidro craqueo del PB, térmico y catalítico con la temperatura. Las líneas discontinuas muestran el modelo de Arrhenius. El catalizador apenas produce efecto sobre la velocidad de las reacciones de escisión aleatoria, aunque sí sobre su mecanismo. Éstas son las que conforman la etapa de iniciación y, en presencia de catalizador, se llevan a cabo en los centros ácidos y metálicos del catalizador. Tras una deshidrogenación de los centros metálicos, se produce la protonación del doble enlace en un centro Brønsted, que mediante reacciones de escisión beta de un ión carbonio ternario origina un ión carbonio secundario de menor tamaño y otra cadena con una nueva insaturación (Spivey, 1999). En ausencia de catalizador, el proceso transcurre a través de un mecanismo radicalario.

Sin embargo, el catalizador produce un aumento significativo en la velocidad de las reacciones de ruptura de fin de cadena del hidro craqueo de PB. En esta etapa se produce la propagación por medio de escisiones beta del ión carbonio hasta que tienen lugar las reacciones de terminación. La reacción que ocurre con mayor probabilidad es la hidrogenación de los radicales, que transcurre en los centros metálicos.

De igual manera, en la Figura 4.9 se observa el efecto del catalizador sobre ambas velocidades en el hidro craqueo del HIPS. La velocidad de escisión aleatoria, ligada proporcionalmente con k_r , es relativamente baja en el proceso térmico del HIPS. Sin embargo, el catalizador provoca un aumento de esta velocidad hasta valores superiores a los del PB catalítico, lo que contrasta con el efecto prácticamente nulo del catalizador en la velocidad que se ha observado en el PB.

Spivey (1999) expone que estas reacciones de escisión aleatoria pueden producirse por las imperfecciones del polímero. A su vez, Gupta y cols. (1983) recalca que en el HIPS, al tratarse de un copolímero aleatorio, donde las moléculas de butadieno se encuentran distribuidas aleatoriamente a lo largo de las cadenas de PS, existe un alto número de enlaces débiles sobre los que pueda producirse la rotura. En contraposición, el PB es un polímero uniforme. Por ello, se puede determinar que el catalizador facilita en mayor grado la rotura de los enlaces débiles del copolímero HIPS.

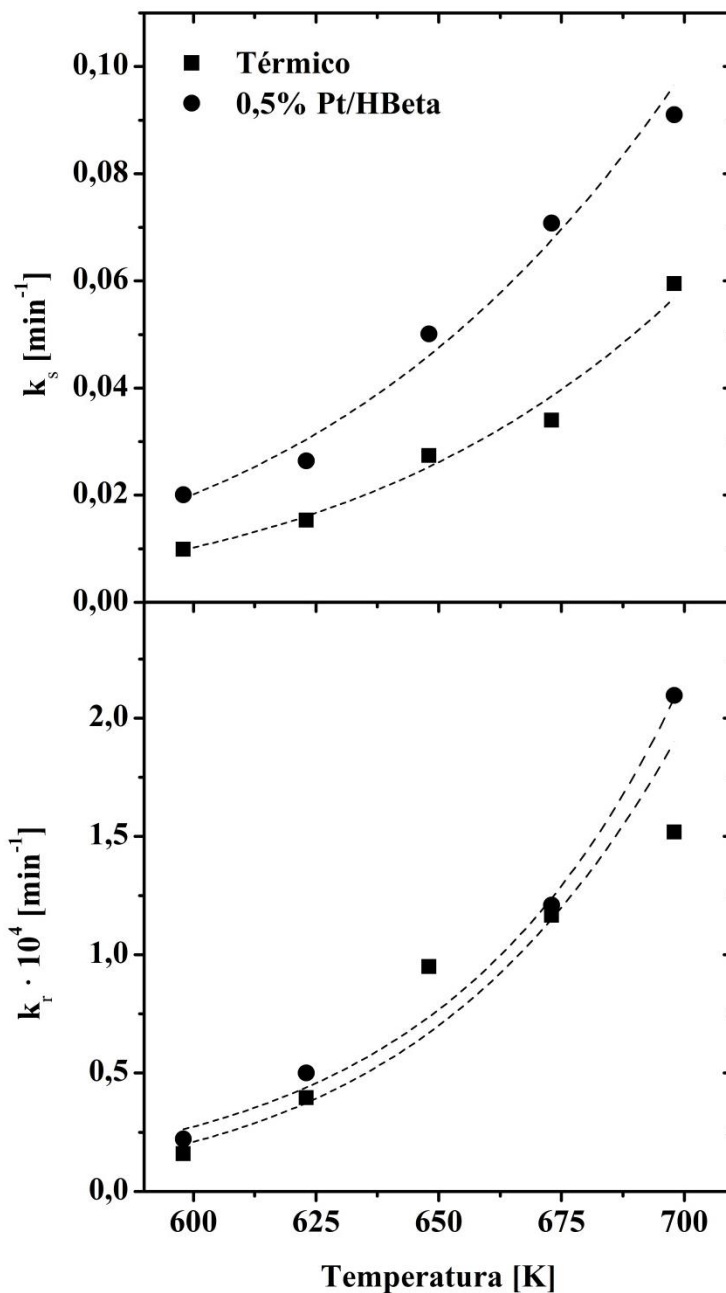


Figura 4.8- Evolución de los coeficientes de velocidad de escisión aleatoria y de reacción de fin de cadena con la temperatura del hidro craqueo de PB a 180 bar.

Respecto a las reacciones de fin de cadena del HIPS, el catalizador provoca un aumento de su velocidad. Su efecto es similar al provocado en el hidro craqueo del PB.

La evolución del peso molecular medio en masa, M_n , con el tiempo a 648 K se muestra como ejemplo en la Figura 4.10, donde las líneas continuas muestran el modelo cinético. La evolución del M_n está ligada a k_r , como se ha visto anteriormente. Por ello, pueden obtenerse las mismas conclusiones que en el análisis de la evolución de dicho coeficiente; el catalizador apenas produce efecto sobre las reacciones de fin de cadena del PB, lo que se traduce en que la evolución del M_n sea similar con o sin catalizador.

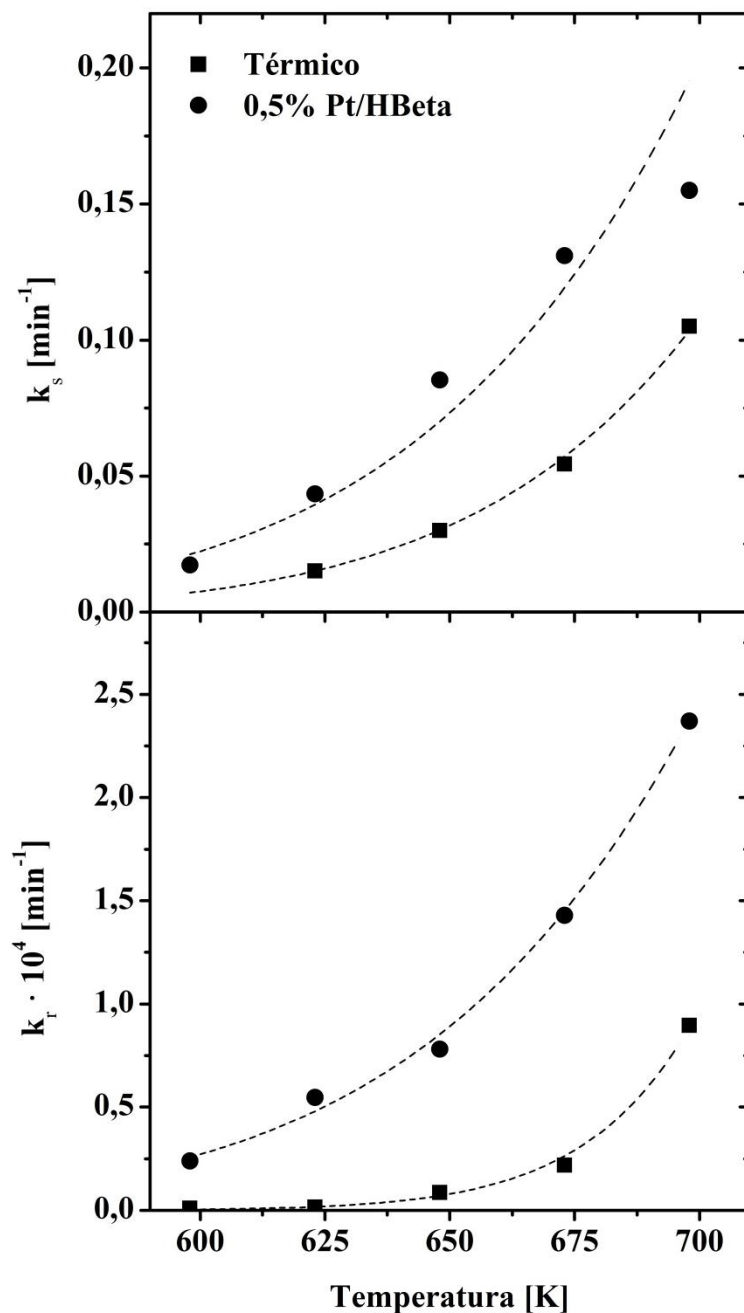


Figura 4.9- Evolución de los coeficientes de velocidad de escisión aleatoria y de reacción de fin de cadena con la temperatura del hidrocraqueo del HIPS a 180 bar.

En este caso, además, el modelo no se ajusta totalmente a los datos experimentales, lo que parece indicar que la escisión aleatoria de polibutadieno estaría más ligada a un modelo radicalario que a un modelo a través de iones carbonio intermedios.

Para el HIPS, el efecto del catalizador es notablemente más acusado, ya que el aumento de la k_r es significativo. Cabe recalcar que los oligómeros de los polímeros utilizados tienen pesos moleculares diferentes para el mismo número de monómeros: los oligómeros del HIPS tendrán un peso molecular superior a los del PB.

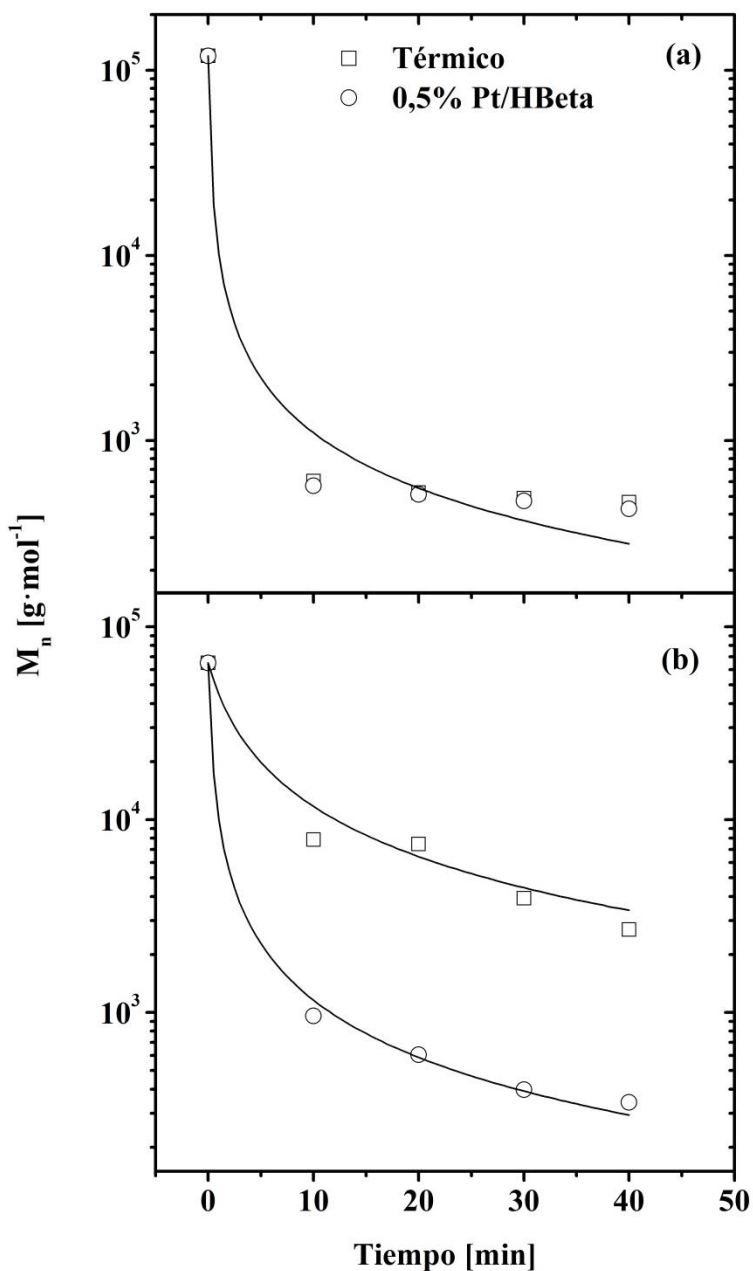


Figura 4.10- Evolución del peso molecular medio en número, M_n , para el hidrocrqueo a 648 K y 180 bar de (a) PB y de (b) HIPS, térmica y catalíticamente.

En la Figura 4.11 se muestra el efecto de la temperatura y el catalizador sobre las velocidades iniciales molares de hidrocrqueo de PB. Las líneas discontinuas representan el modelo. El cálculo de la velocidad molar se realiza teniendo en cuenta la contribución de las velocidades de ruptura aleatoria y de fin de cadena en la variación del número de cadenas de polímero, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$r_P = -k_s C_P + k_r C_P \quad (9)$$

donde r_P representa la velocidad de reacción molar, y C_P la concentración de polímero en peso.

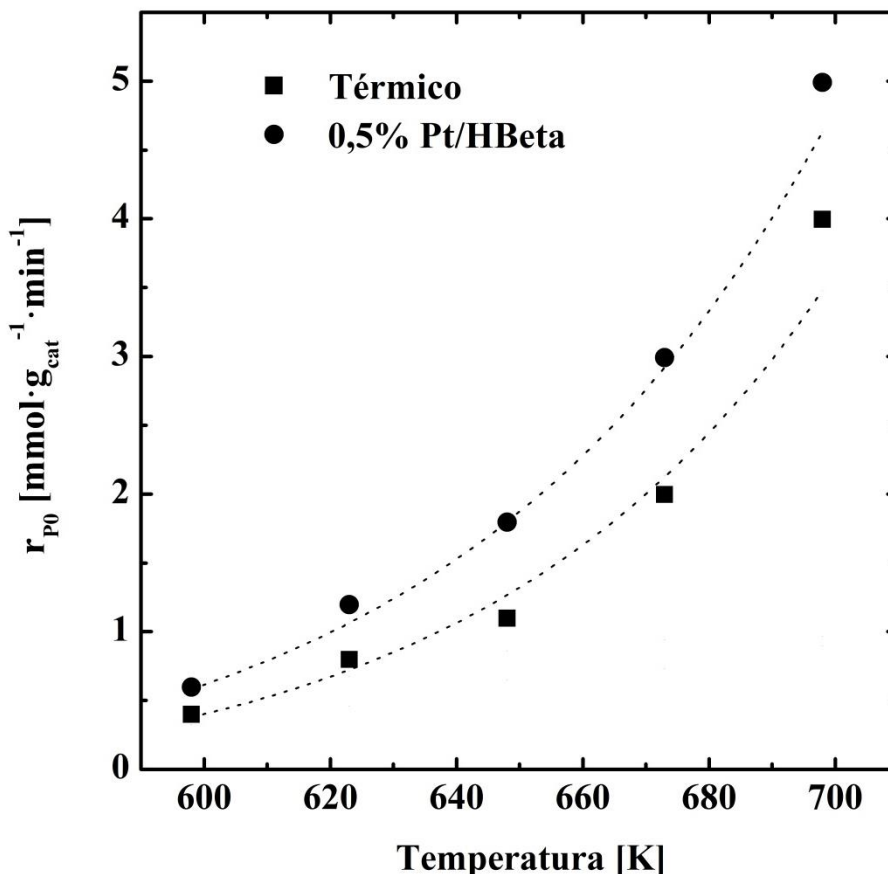


Figura 4.11- Efecto de la temperatura y el catalizador en la velocidad inicial de hidrocrackeo de PB a 180 bar.

El catalizador produce un aumento en las velocidades iniciales de hidrocrackeo de PB, como se observa en la figura. Este fenómeno justifica el aumento de conversiones que provocaba el catalizador, ya que la cantidad de polímero que ha reaccionado en un tiempo dado aumenta con dicha velocidad.

De igual manera, en la Figura 4.12 se muestran las velocidades iniciales de hidrocrackeo de HIPS, así como su modelo. Se observa que en el proceso térmico las velocidades del HIPS son en torno a dos veces inferiores a las del PB (ver Figura 4.11). Las velocidades iniciales de reacción son función de las velocidades de escisión aleatoria y de fin de cadena, por lo que parece lógico que si estas son bajas, la velocidad inicial de reacción también lo sea.

Las velocidades en presencia del catalizador de ambos polímeros son muy similares, por lo que se vuelve a poner de manifiesto que el efecto del catalizador es más acusado en el HIPS que en el PB.

La velocidad inicial de reacción se expresa como los moles de polímero consumido por unidad de masa de catalizador y unidad de tiempo. En catálisis, es habitual expresarla también como actividad específica de los centros metálicos, en unidades de frecuencia, es decir, como moles de polímero que reaccionan por mol de platino accesible y tiempo (*turn-over frequency*, TOF). Este número es representativo de la actividad del catalizador y se referencia a moles de platino accesibles porque son éstos los que interaccionan con las moléculas de polímero.

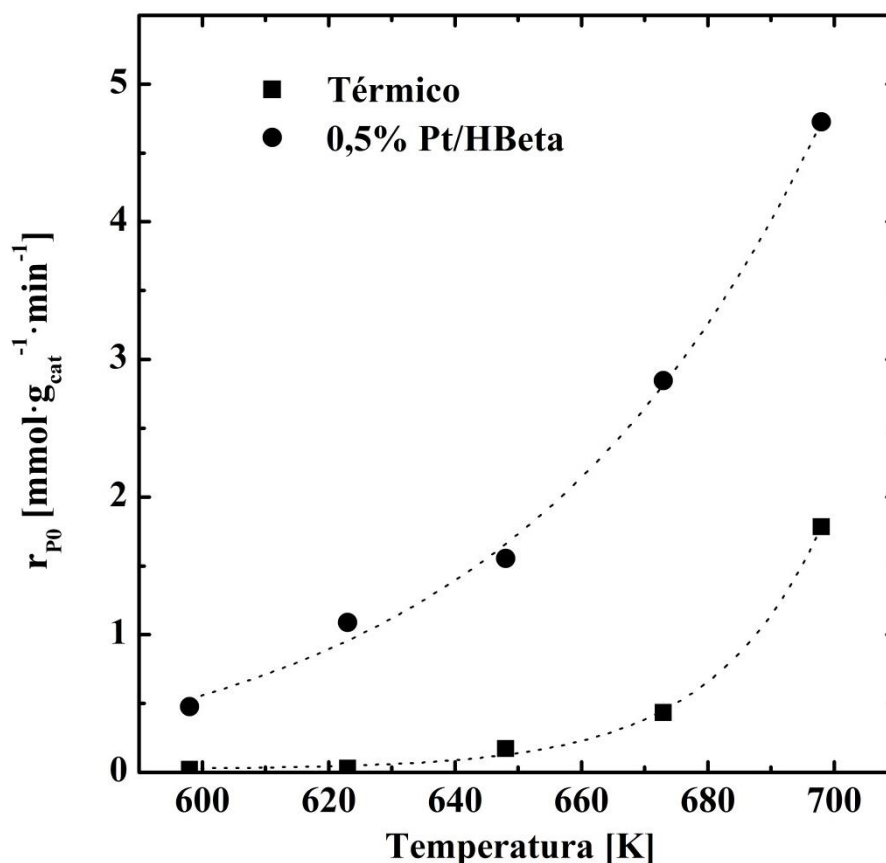


Figura 4.12- Efecto de la temperatura y el catalizador en la velocidad inicial de hidrocrackeo de HIPS a 180 bar.

A su vez, y dado que estos catalizadores son bifuncionales, puede expresarse también la actividad específica referida a los centros ácidos presentes en el catalizador. Dado que la actividad de hidrocrackeo del catalizador se relaciona mayoritariamente con los centros ácidos de tipo Brønsted en las condiciones de este trabajo, y que sólo una parte de ellos son accesibles, como se ha definido con el FTIR de DTBPy, la actividad específica se ha calculado como moles de polímero que reaccionan por mol de centros ácidos tipo Brønsted accesibles y tiempo. Este número también es representativo de la actividad del catalizador.

Ambas actividades específicas se han calculado y se muestran en la Tabla 4.7, para las distintas temperaturas. Los valores obtenidos, expresados como s^{-1} , son bastante razonables si se considera que representan cuántas moléculas de polímero reaccionan en cada centro activo, metálico o ácido, en un segundo.

Analizando los resultados, puede observarse que los valores de actividad específica referidos al PB son ligeramente superiores a los del HIPS. Esto puede relacionarse con que sus moléculas son menos voluminosas, por lo que cuentan con una movilidad mayor.

Tabla 4.7- Actividades específicas iniciales del catalizador en el hidrocraqueo de PB y HIPS, a 180 bar, referidas a los centros metálicos y a los centros ácidos accesibles.

Temperatura, K	PB		HIPS	
	TOF, s ⁻¹	Actividad específica por centro Brønsted accesible, s ⁻¹	TOF, s ⁻¹	Actividad específica por centro Brønsted accesible, s ⁻¹
598	0,56	0,15	0,44	0,12
623	1,12	0,31	1,02	0,28
648	1,68	0,46	1,45	0,40
673	2,80	0,76	2,66	0,73
698	4,66	1,27	4,41	1,21

En la Figura 4.13 se ha representado el efecto de la temperatura en la selectividad a diferentes tipos de productos (*lumps*), tras 40 min de hidrocraqueo térmico de PB. Destaca el aumento de oligómeros con la temperatura hasta 673 K. El polímero se craquea para dar oligómeros que, a su vez, se transforman en monómeros y en el resto de productos. Desde 598 a 673 K, el aumento de los oligómeros es cada vez menor, y a temperatura elevada, cuando la conversión es alta, se reduce su proporción en los productos.

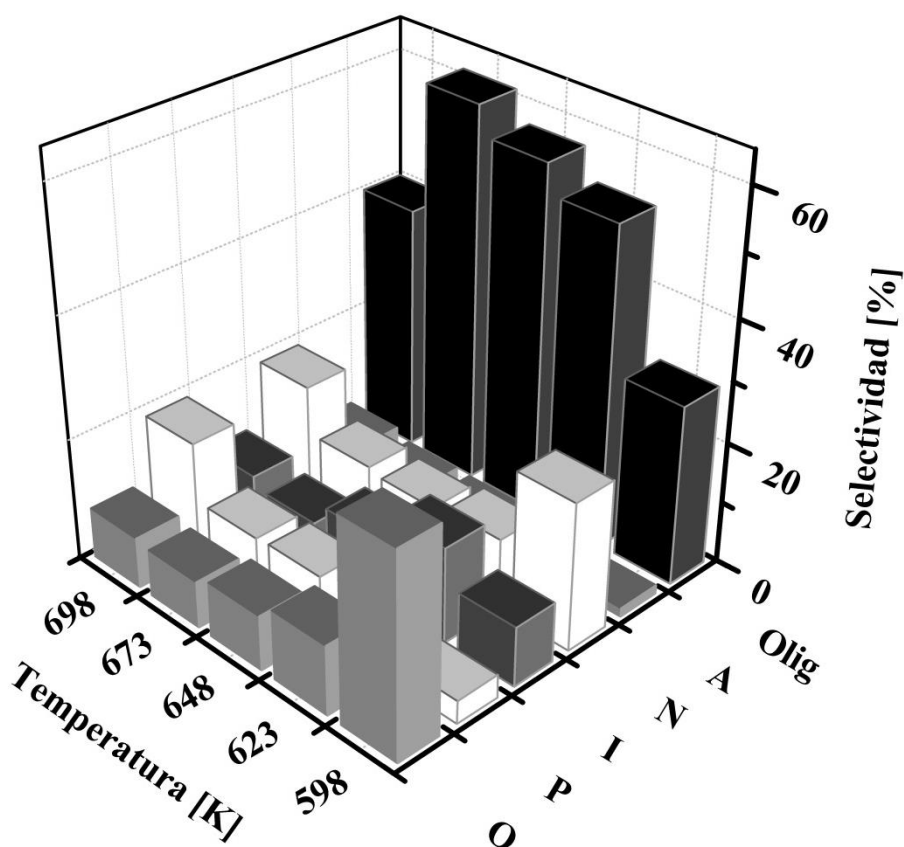


Figura 4.13- Selectividad de hidrocraqueo térmico de PB a 180 bar, tras 40 min. (Olig: Oligómeros; A: Aromáticos; N: Naftenos; I: Isoparafinas; P: Parafinas; O: Olefinas).

Este comportamiento está relacionado con la evolución de las velocidades de hidrocrqueo hacia oligómeros, por un lado, y la de reacción de estos oligómeros hacia otros productos, por otro. A su vez, se relaciona con el grado de conversión, ya que a conversiones elevadas la formación de oligómeros se reduce por la escasez de polímero, pero los oligómeros continúan transformándose en el resto de productos.

El aumento de la temperatura provoca el descenso de las olefinas y de los naftenos, pero favorece la aparición de parafinas. Destaca la baja selectividad a aromáticos, que se relaciona con la presencia de hidrógeno y el tipo de polímero de partida. Los naftenos se forman, en general, por hidrogenación de los aromáticos, las olefinas a partir de isomerización y apertura de los anillos de los aromáticos y las parafinas e isoparafinas mediante hidrogenación de las olefinas.

En la Figura 4.14 se observa la selectividad que se obtiene en hidrocrqueo térmico de HIPS en las mismas condiciones. En este caso, se advierte una elevada cantidad de aromáticos, procedentes de los anillos bencénicos presentes en el PS, componente principal del HIPS. A su vez, los naftenos se ven favorecidos a bajas temperaturas en detrimento de los aromáticos. Por ello, se asume que la temperatura desfavorece la hidrogenación. Cabe recordar que la presencia de benceno en los carburantes está limitada por la legislación. Por ello, se busca que la cantidad de aromáticos sea baja, ya que se pretende que tras el hidrocrqueo los productos no requieran de tratamientos adicionales.

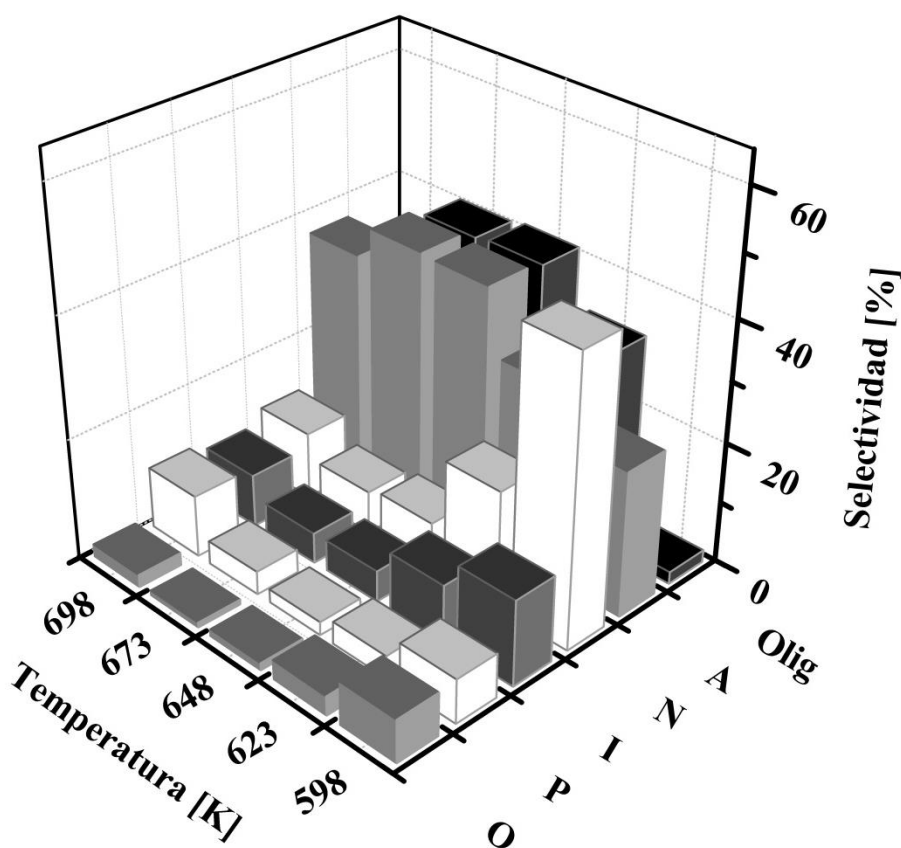


Figura 4.14- Selectividad de hidrocrqueo térmico de HIPS a 180 bar, tras 40 min. (Olig: Oligómeros; A: Aromáticos; N: Naftenos; I: Isoparafinas; P: Parafinas; O: Olefinas).

Como se ha observado con anterioridad, en la degradación térmica del HIPS a 698 K se alcanza prácticamente conversión total en los 40 min de reacción. Por esta razón, podría interesar operar a esta temperatura sin catalizador; sin embargo, en estas condiciones los aromáticos alcanzan un elevado porcentaje de los productos.

En la Figura 4.15, donde se muestra la selectividad en el hidrocrqueo catalítico de PB en las mismas condiciones tras 40 minutos de reacción, se observa cómo los naftenos y las isoparafinas se ven favorecidas por el aumento de la temperatura en detrimento de los oligómeros, los cuales a partir de 648 K son prácticamente inexistentes. Además, a esas temperaturas las conversiones son superiores a 0,9, por lo que el polímero sin reaccionar sería escaso.

En comparación con el proceso térmico, el catalizador produce un aumento significativo de la selectividad a naftenos e isoparafinas, en detrimento de los oligómeros y las olefinas.

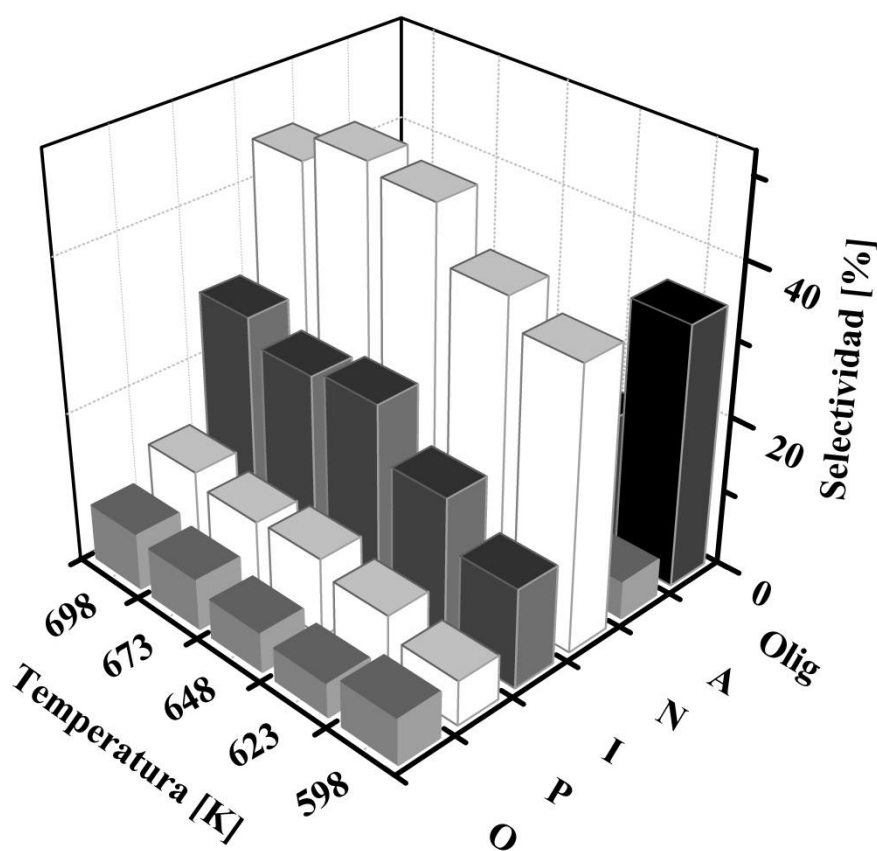


Figura 4.15- Selectividad de hidrocrqueo de PB en presencia del catalizador 0,5%Pt/HBeta a 180 bar, tras 40 min. (Olig: Oligómeros; A: Aromáticos; N: Naftenos; I: Isoparafinas; P: Parafinas; O: Olefinas)..

En la Figura 4.16 se muestran las selectividades tras 40 minutos de hidrocrqueo catalítico de HIPS en las mismas condiciones. En primer lugar, la cantidad de naftenos formados es elevada, con selectividades superiores al 60% en todo el intervalo de temperatura. Además, se observa que la selectividad guarda poca dependencia con la temperatura. Ésta únicamente provoca un ligero ascenso en las parafinas en detrimento de los oligómeros, los cuales a partir de 648 K son inexistentes. Si, además, las conversiones son totales a partir de esta misma temperatura, como ya se ha observado, todo el polímero se habrá transformado en productos de interés.

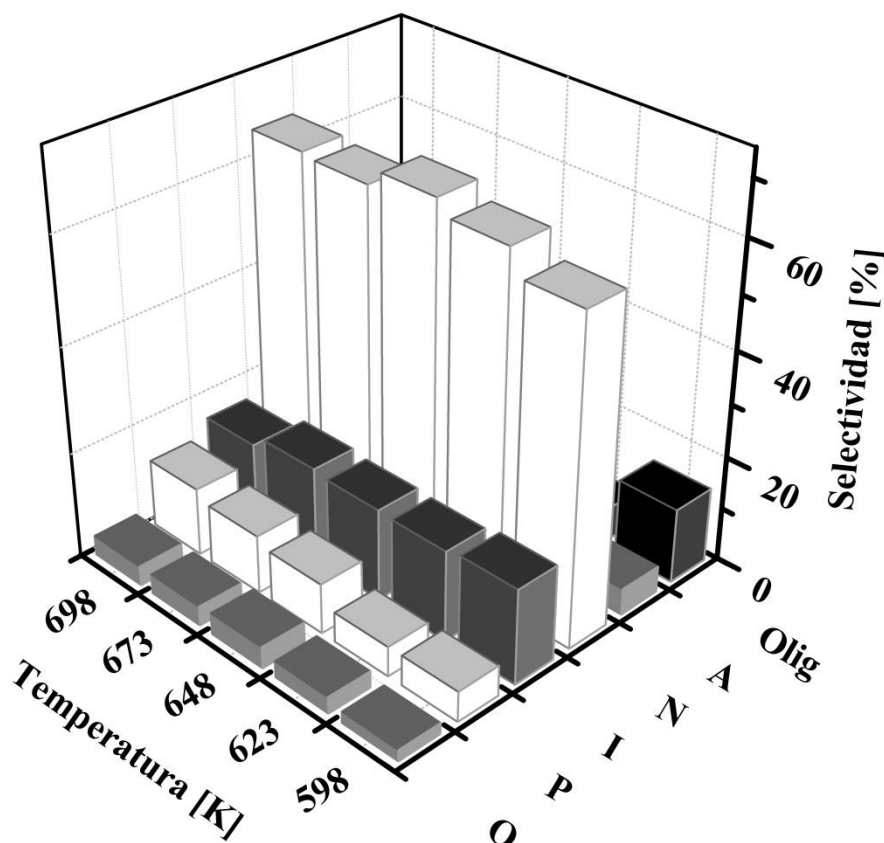


Figura 4.16- Selectividad de hidrocrqueo de HIPS en presencia del catalizador 0,5%Pt/HBeta a 180 bar, tras 40 min. (Olig: Oligómeros; A: Aromáticos; N: Naftenos; I: Isoparafinas; P: Parafinas; O: Olefinas).

En comparación con el proceso térmico del HIPS, puede afirmarse que el catalizador reduce notablemente los aromáticos y los oligómeros hasta valores muy inferiores, a favor de los naftenos.

En resumen, la presencia del catalizador favorece el craqueo y las reacciones de ciclación e hidrogenación, obteniéndose así elevadas selectividades de naftenos. Jiang y cols. (1999) establecen que las escisiones de cadena conducen a la ciclación, formándose así naftenos y aromáticos. En el HIPS, adicionalmente, dada la composición del polímero, la ruptura de las cadenas produce aromáticos en una primera etapa, y su selectividad especialmente elevada a naftenos se relaciona con la transformación de estos aromáticos en presencia de hidrógeno, favorecida por los centros metálicos de platino presentes en el catalizador.

El hidrocrqueo de plásticos da lugar a gases (C_1-C_4), naftas (C_5-C_9) y gasóleos (C_{9+}), en un amplio intervalo de pesos moleculares. Para que las naftas tengan una buena calidad como combustibles de automoción interesa que la presencia de naftenos e isoparafinas sea elevada. En cambio, los gasóleos requieren de gran contenido en parafinas. En ambos casos, no es recomendable la presencia de grandes cantidades de aromáticos, por el requisito legal de bajas concentraciones de benceno.

En la Figura 4.17 se muestra la distribución de productos de hidrocrqueo de PB con la temperatura, a 180 bar, transcurridos 40 min, agrupados en gases, naftas y gasóleos.

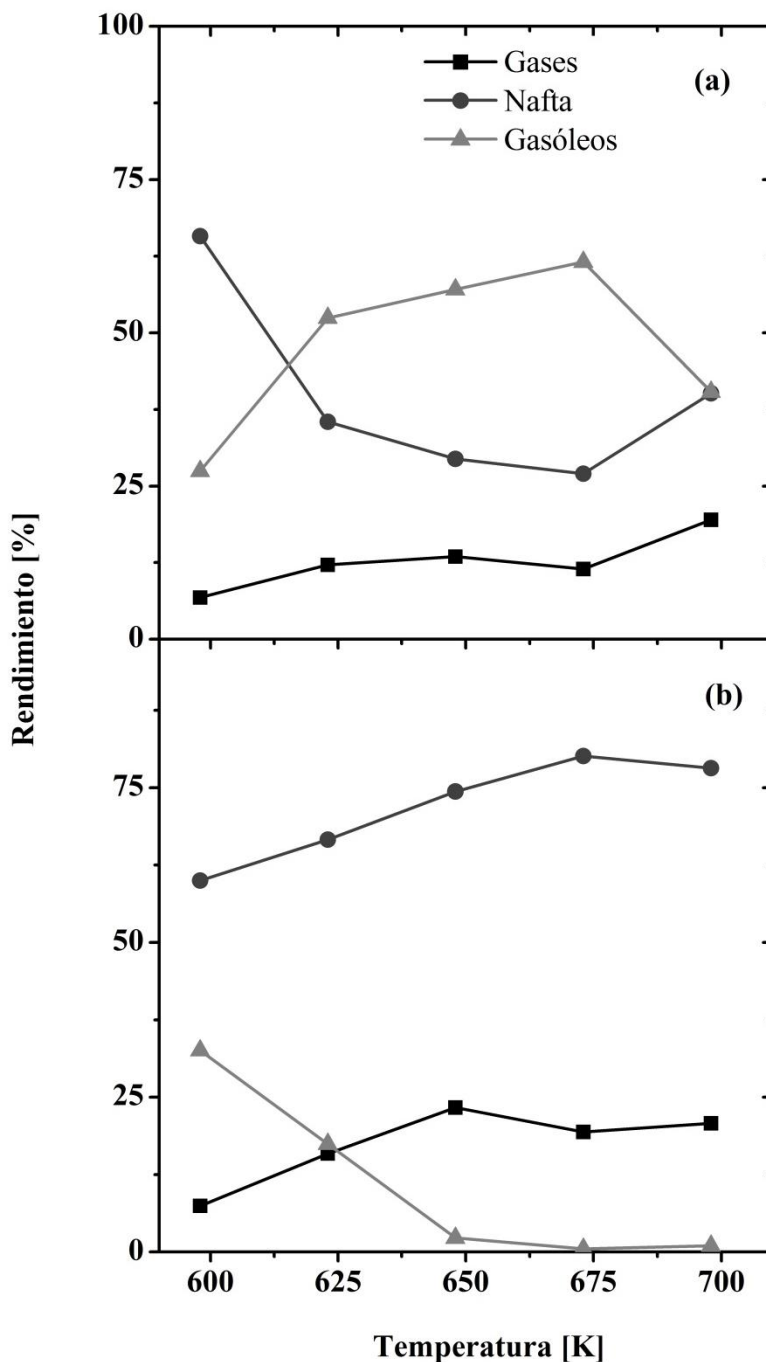


Figura 4.17- Productos de hidrocrqueo de PB a 180 bar, tras 40 min: (a) térmico y (b) catalítico.

En el proceso térmico, el producto principal son los gasóleos, cuyo rendimiento es máximo a temperaturas medias. El rendimiento de los gases no muestra gran dependencia de la temperatura y las naftas son máximas a la menor temperatura, que corresponde también con menor conversión total. La presencia del catalizador reduce significativamente los gases a favor de las naftas, que a altas temperaturas superan un rendimiento del 75%. Además los gasóleos son prácticamente inexistentes.

En la Figura 4.18 se muestra la distribución de productos de hidro craqueo de HIPS tras 40 minutos de reacción.

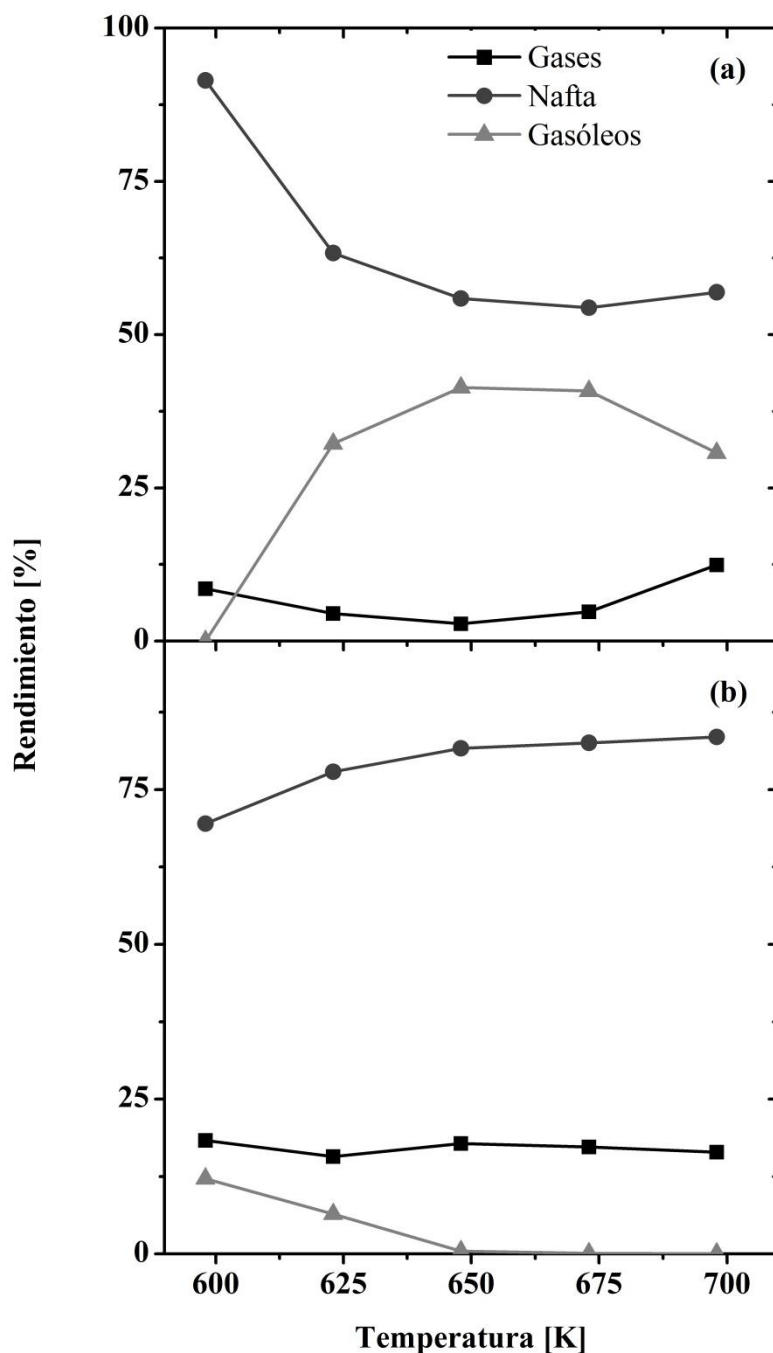


Figura 4.18- Productos de hidro craqueo de HIPS a 180 bar, tras 40 min: (a) térmico y (b) catalítico.

Como se puede observar en la figura, en el proceso térmico predominan las naftas, que se ven favorecidas a bajas temperaturas (cuando la conversión del polímero es también menor), y la presencia de gasóleos es significativa. La presencia del catalizador provoca un aumento de las naftas (superando el 75%), un aumento de los gases (en torno al 20%) y una cantidad de gasóleos despreciable a altas temperaturas.

Dados los tipos de productos obtenidos de acuerdo con las Figuras 4.15 y 4.16, tras observar que el hidrocraqueo catalítico da lugar a combustibles con alto contenido en naftenos y bajo en parafinas, puede afirmarse que el producto más recomendable en hidrocraqueo de los plásticos estudiados en este trabajo, y el cual se pretenderá favorecer, serán las naftas. De esta manera, debido a su buena calidad podría no ser necesario ningún tratamiento posterior, los cuales sí serían necesarios con los gasóleos de esta composición.

En el análisis de los *lumps* se ha determinado que se pretende optimizar la presencia de naftas. Éstas son favorecidas, tanto en el PB como en el HIPS, por la presencia del catalizador, por lo que es conveniente su uso. El catalizador, por tanto, no sólo favorece la velocidad de reacción, sino también, y lo que es más importante, la selectividad hacia los productos buscados.

En cuanto a la temperatura, ésta no tiene un efecto significativo sobre la selectividad a los diferentes *lumps* y sobre los rendimientos a naftas, gasóleos y gases en el hidrocraqueo catalítico, a partir de 643 K. Por ello, el uso de una temperatura elevada vendría motivado por el aumento que provoca en las velocidades iniciales de reacción, lo que desemboca en conversiones elevadas, cercanas a la unidad.

5. CONCLUSIONES

El modelo cinético de distribución continua describe razonablemente bien el hidro craqueo catalítico de PB y de HIPS en las condiciones de este trabajo. Con PB, dada la importante contribución térmica en las reacciones de ruptura aleatoria, el ajuste no es tan bueno, pero sirve para describir cualitativamente el comportamiento observado, considerando por un lado las reacciones de ruptura aleatoria de cadena y por otro las de ruptura de fin de cadena, asociadas a distintas etapas del mecanismo de reacción.

El empleo de catalizador produce una mejora sustancial en la velocidad de reacción para ambos polímeros. En el caso de las reacciones de ruptura de fin de cadena, el efecto del catalizador es semejante para ambos polímeros, y la velocidad del proceso catalítico aproximadamente duplica la velocidad de reacción del proceso térmico.

Sin embargo, el efecto del catalizador es muy diferente en ambos polímeros en la velocidad de ruptura aleatoria de cadena. En ausencia de catalizador, en el proceso térmico, la velocidad de escisión aleatoria de cadena de HIPS es muy pequeña, notablemente inferior a la de PB. La presencia de catalizador, sin embargo, apenas modifica la velocidad de ruptura aleatoria de PB, mientras que produce un aumento sustancial de la de HIPS, particularmente a baja temperatura. Como resultado, en presencia de catalizador, esta velocidad es similar en ambos polímeros.

Analizando ambos tipos de velocidades, se ha cuantificado la velocidad inicial molar de hidro craqueo de ambos polímeros. En conjunto, la presencia de catalizador mejora la velocidad inicial molar de hidro craqueo de PB, pero este incremento se limita a un 20-30%, lo que difícilmente justificaría el empleo de un catalizador bifuncional de las características del 0,5%Pt/HBeta. En el caso de HIPS, el incremento observado es mucho más significativo, el proceso catalítico superando ampliamente el 90% a baja temperatura. En estas condiciones, esta mejora por sí sola podría justificar el empleo del catalizador. Dado que en condiciones reales se trabajaría con mezclas, el empleo de catalizador podría estar justificado en términos de actividad.

A partir de aquí, se ha analizado el comportamiento del catalizador en el hidro craqueo de ambos polímeros, en términos de actividad específica como TOF y por centro ácido Brønsted accesible. Ambos valores han resultado muy semejantes para ambos polímeros, sólo ligeramente inferiores en el caso del HIPS con respecto al PB. Estos resultados resultan muy coherentes, y dan idea del número de moléculas que reacciona en cada centro activo por segundo.

En cualquier caso, el análisis de la selectividad, tanto a productos de distinta naturaleza como a distintas longitudes de cadena, resulta aún más interesante desde el punto de vista del uso del catalizador que el simple análisis de la actividad.

Así, se ha observado que la presencia del catalizador en el proceso favorece la presencia de naftenos e isoparafinas y la escasez de parafinas en los productos de hidro craqueo catalítico de estos plásticos. Estos componentes favorecen la calidad de las naftas como combustible de automoción, pero no la de los gasóleos. Por ello, se ha analizado el rendimiento a gases, naftas y gasóleos en los productos.

Los resultados obtenidos indican que, también con ambos polímeros, la presencia del catalizador favorece la formación de naftas, en detrimento, principalmente, de la fracción de

gasóleos, con relación al proceso térmico. La presencia del catalizador, por tanto, se ve ampliamente justificada en este proceso: favorece el rendimiento a naftas, con composición adecuada desde el punto de vista de su uso como combustibles de automoción.

En cuanto a la temperatura, conviene que sea relativamente alta, no inferior a 648 K. Los *lumps* y el rendimiento a nafta no se ven especialmente afectados por encima de esta temperatura en el intervalo estudiado. A altas temperaturas, por otro lado, se ve favorecida la velocidad de reacción, lo que permitiría operar con menores tiempos de residencia en continuo.

El comportamiento observado para PB y HIPS, junto con los resultados obtenidos en estudios previos con PS, indican que estos polímeros podrían ser tratados conjuntamente con un proceso de hidrocrqueo catalítico sin separación previa de residuos plásticos. Los procesos de separación previa de plásticos que se requieren en muchos procesos de tratamiento de residuos dificultan y encarecen fuertemente su aplicación a escala real.

Este trabajo se ha centrado en el estudio de varios polímeros vírgenes. Sin embargo, los residuos plásticos reales no están constituidos por polímeros vírgenes, sino que presentan diferentes aditivos para mejorar sus propiedades. El siguiente paso del estudio debería centrarse en el estudio de otros polímeros, y de polímeros reciclados, con presencia de aditivos, con el fin de acercarse a problemas reales, donde se requiera de un reciclaje conjunto de diferentes polímeros, como pueden ser los de WEEE.

6. NOMENCLATURA

6.1 VARIABLES

A	Coeficiente integrado de extinción molar corregido por el tamaño de partícula
C	Constante relacionada con la energía de adsorción
C_P	Concentración molar de polímero, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
C_{P0}	Concentración molar de polímero a tiempo cero, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
CPy	Concentración de piridina adsorbida en centros Brønsted o Lewis, $\text{mmol}_{Py}\cdot\text{g}_{Cat}^{-1}$
d_{meso}	Diámetro de mesoporo, nm
d_{micro}	Diámetro de microporo, nm
d_{Pt}	Diámetro de partícula de platino, nm
$IA(B)$	Intensidad del haz asociada a centros Brønsted, cm^{-1}
$IA(L)$	Intensidad del haz asociada a centros Lewis, cm^{-1}
k_r	Constante cinética de escisión aleatoria, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
k_s	Constante cinética de escisión de fin de cadena, min^{-1}
M_n	Peso molecular promedio en número del polímero, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_{n0}	Peso molecular promedio en número del polímero inicial, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_W	Peso molecular promedio en peso del polímero, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
N_s	Número de átomos metálicos superficiales presentes en el catalizador
N_{tot}	Número de átomos metálicos totales presentes en el catalizador
R	Radio de la pastilla de infrarrojo, cm
r_p	Velocidad de reacción molar, $\text{mmol}\cdot\text{g}_{Cat}\cdot\text{min}^{-1}$
r_{p0}	Velocidad inicial de reacción molar, $\text{mmol}\cdot\text{g}_{Cat}\cdot\text{min}^{-1}$
S_{BET}	Superficie específica BET de un sólido, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
S_{DTBPy}	Cantidad de DTBPy adsorbida en la superficie de la zeolita en FTIR correspondiente a la banda 3370 cm^{-1} , $\mu\text{mol}_{DTBPy}\cdot\text{g}^{-1}$
$S_{externa}$	Superficie externa de un sólido, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
S_{micro}	Superficie microporosa de un sólido, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

S_{Py}	Cantidad de centros Brønsted de la zeolita en FTIR de piridina adsorbida correspondiente a la banda 1545 cm^{-1} , $\mu\text{mol}_{Py}\cdot\text{g}^{-1}$
t	Tiempo, min
T	Temperatura, K
TOF	actividad específica de los centros metálicos (<i>turn-over frequency</i>), s^{-1}
V_{micro}	Volumen correspondiente a microporos, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
V_{total}	Volumen total, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
X	Conversión del polímero
W	Peso de la pastilla del FTIR, g

6.2 ACRÓNIMOS

A	Aromáticos
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
B	Centro Brønsted
BET	Brunauer, Emmet y Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTBPy	2,6-di- <i>terc</i> -butil-piridina
FID	Detector de ionización de llama
FTIR	Espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier
GC	Cromatografía de gases
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HIPS	Poliestireno de alto impacto
I	Isoparafinas
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica con fuente de plasma acoplada inductivamente
IR-DRIFT	Espectroscopía infrarroja de Fourier con reflectancia difusa
L	Centro Lewis

N	Naftenos
O	Olefinas
Olig	Oligómeros
P	Parafinas
PA	Poliamidas
PB	Polibutadieno
PC	Policarbonatos
PS	Poliestireno
PVC	Policloruro de vinilo
Py	Piridina
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TG	Termogravimetría
TPD	Desorción a temperatura programada
WEEE	Desechos de equipos eléctricos y electrónicos

7. BIBLIOGRAFÍA

Aguado, J., Serrano, D.P., 1999. Feedstock recycling of plastic wastes. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Aguado, J., Serrano, D.P., Escola, J.M., 2008. Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 7982-7992.

Arandes, J.M, Ereña, J., Azkoiti, M.J., Olazar, M., Bilbao, J., 2003. Thermal recycling of polystyrene and polystyrene-butadiene dissolved in a light cycle oil. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 70, 747-760.

Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380.

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

Brazier, D.W., Schwartz, N.V., 1978. The effect of heating rate on the thermal degradation of polybutadiene. *J Appl. Polym. Sci.* 22, 113-124.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layer. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.

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

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

Comisión Europea, 2010. Being wise with waste: the EU's approach to waste management. <http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/WASTE%20BROCHURE.pdf>;
Fecha de consulta: 15/05/2015.

Corma, A., Fornés, V., Forni, L., Márquez, F., Martínez-Triguero, J., Moscotti, D., 1998. 2,6-di-tert-butyl-pyridine as a probe molecule to measure external acidity of zeolites. *J. Catal.* 179, 451-458.

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

Cui, J.R., Forssberg, E., 2003. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment for materials recovery. *J. Hazard. Matter.* 99, 243-263.

Emeis, C.A., 1993. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.* 141, 347-354.

Fuentes-Ordóñez, E.G., Salbidegoitia, J.A., González-Marcos, M.P., González-Velasco, J.R., 2013. Transport phenomena in catalytic hydrocracking of polystyrene in solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 14798-14807.

- Fuentes-Ordóñez, E.G., Salbidegoitia, J.A., Ayastuy, J.L., Gutiérrez-Ortiz, M.A., González-Marcos, M.P., González-Velasco, J.R., 2014. High external Surface Pt/zeolite catalysts for improving polystyrene hydrocracking. *Catal. Today*. 227, 163-170.
- Fussler, C.R., 1990. Polymers and the environment: the solution, not the problem. *Plastics and rubber processing and applications. Rubber Chem. Technol.* 13, 217-220.
- Gupta, M.C., Nambiar, J., 1983. Thermal degradation of polystyrene. Part 2: Chain scission in copolymers at low temperature in air. *Colloid Polym. Sci.* 261, 706-716.
- Gupta, M.C., Siriao, B.S., Kanphade B.P., Bansod V.P., 1984. Radiation effects on high-impact polystyrene. *Polymer Commun.* 25, 334-336
- Gupta, M.C., Viswanath, S.G., 1998. Effect of metal oxides on the thermal degradation of high impact polystyrene. *J. Therm. Anal. Calorim.* 53, 931-936.
- Gupte, S.L., Madras, G., 2004. Catalytic degradation of polybutadiene. *Polym. Degrad. Stab.* 86, 529-533.
- Horvath, G., Kawazoe, K., 1983. Method for calcination of effective pore-size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16, 470-475.
- Huang, K., Tang, L., Zhu, Z., Ying, W., 2006. Continuous distribution kinetics for degradation of polystyrene in sub- and supercritical toluene. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 76, 186-190.
- Iñarra, B., 2006. Procedimiento para la evaluación industrial de catalizadores bimetálicos de reformado de nafta. Tesis Doctoral. UPV/EHU.
- Jiang, D.D., Levchik, G.F., Levchik, S.V., Wilkie, C.A., 1999. Thermal decomposition of cross-linked polybutadiene and its copolymers. *Polym. Degrad. Stabil.* 65, 387-394.
- Karmore, V., Madras, G., 2000. Continuous distribution kinetics for the degradation of polystyrene in supercritical benzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4020-4023.
- Lin, J.P., Chang, C.Y., Wu, C.H., Shin, S.M., 1996. Thermal degradation kinetics of polybutadiene rubber. *Polym. Degrad. Stab.* 53, 295-300.
- Liu, X., Khinast, J.G., Glasser, B. J., 2008. A parametric investigation of impregnation and drying of supported catalysts. *Chem. Eng. Sci.* 63, 4517-4530.
- Luda, M.P., Euringer, N., Moratti, U., Zanetti, M., 2005. WEEE recycling: pyrolysis of fire retardant model polymers. *Waste Manage.* 25, 203-208.
- Madras, G., Smith, J.M., McCoy, B.J., 1997. Thermal degradation kinetics of polystyrene in solution. *Polym. Degrad. Stabil.* 58, 131-138.
- Mansilla, M.A., Rodríguez Garraza, A.L., Silva, L., Salgueiro, W., Macchi, C., Marzocca, A.J., Somoza A., 2013. Evolution of the free volume and glass transition temperature with the degree of cure of polybutadiene rubbers. *Polym. Test.* 32, 686-690.
- Marcilla, A., Gómez-Siurana, D., Berenguer, J., 2007. Study of the early deactivation in pyrolysis of polymers in the presence of catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79, 443-449.

- Marcilla, A., Gómez-Siurana, A., Quesada, J.C.G., Berenguer, D., 2009. Characterization of styrene-butadiene copolymers by catalytic pyrolysis over Al-MCM-41. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85, 327-333.
- Martínez, C., Corma, A., 2011. Inorganic molecular sieves: preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coord. Chem. Rev.* 255, 1558-1580.
- Marzocca, A.J., Rodríguez Garraza, A.L., Mansilla, M.A., 2010. Evaluation of the polymer-solvent interaction parameter χ for the system cured polybutadiene rubber and toluene. *Polym. Test.* 29, 119-126.
- McCreech, K.M., Keskkula, H.J., 1979. Effect of thermal crosslinking on decomposition of polybutadiene. *J. Appl. Polym. Sci.* 20, 1155-1159.
- McNeill, I.C., Stevenson, W.T.K., 1985. Thermal degradation of styrene-butadiene diblock copolymer: Part 1-Characteristics of polystyrene and polybutadiene degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 10, 247-265.
- Menad, N., Guignot, S., Houweligen J:A., 2013. New characterization method of electrical and electronic equipment wastes (WEEE). *Waste Manage.* 33, 706-713.
- Ongondo, F.O., Williams, I.D., Cherrett, T.J., 2011. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Manage.* 31, 714-730.
- Parlamento Europeo, 2008. Directiva 2008/98/EC del Parlamento Europeo de la Reunión del 19 de Noviembre de 2008 de residuos. *J. Eur. Union. L.* 312, 3-30. <http://eurolex.europa.eu>; Fecha de consulta: 19/05/2015.
- PlasticsEurope, *Plastics-The Facts*, 2012. <http://www.plasticseurope.org/plasticssustainability/plastics-save-energy.aspx> Fecha de consulta: 19/05/2015.
- Salbidegoitia, J.A., Fuentes-Ordóñez, E.G., González-Marcos, M.P., González-Velasco, J.R., Bhaskar, T., Kamo, T., 2015. Steam gasification of printed circuit board from e-waste: effect of coexisting nickel to hydrogen production. *Fuel Process. Technol.* 133, 69-74.
- Sato, S., Murakata, T., Baba, S., Saito, Y., Watanabe, S., 1990. Solvent effect on thermal degradation of polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.* 40, 2065-2071.
- Serrano, D.P., Escola, J.M., Pizarro, P., 2013. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chem. Soc. Rev.* 42, 4004-4035.
- Silaghi, M.C., Chizallet, C., Paybaud, P., 2014. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials.* 191, 82-96.
- Spivey, J.J., Royal Society of Chemistry. 1999. *Catalysis*, 14th ed. Spivey, J.J. *Specialist Periodical Reports*, 14.
- Stenvall, E., Tostar, S., Boldizar, A., Foreman, M.R.S., Möller, K., 2013. An analysis of the composition and metal contamination of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Waste Manage.* 33, 915-922.

- Szekely, T., Varhegyi, G., Till, F., Szabo, P., Jakab, E, 1987. The effects of heat and mass transport on the results of thermal decomposition studies: part 2. polystyrene, polytetrafluoroethylene and polypropylene. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 11, 83-92
- Tanskanen, P., Kole, K., Meier, L., Camposeco, F., Saurer, O., Pollefeys, M., 2013. Live Metric 3D Reconstruction on Mobile Phones. *IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV)*.
- Treacy, M.M.J., Newsam, J.M., 1988. 2 new 3-dimensional 12-ring zeolite frameworks of which zeolite beta is a disordered intergrowth. *Nature.* 332, 249-251.
- Vasile, C., Brebu, M.A., Karayildirim, T, Yanik, J., Darie, H., 2007. Feedstock recycling from plastics and thermosets fractions of used computers. II. Pyrolysis oil upgrading. *Fuel.* 86, 477-485.
- Verboekend, D., Pérez-Ramírez, J., 2014. Towards a sustainable manufacture of hierarchical zeolites. *Chem. Sus. Chem.* 7, 753-764.
- Vilaplana, F., Karlsson, P., Ribes-Greus, A., 2007. Analytical strategies for the quality assessment of recycled high-impact polystyrene: a combination of thermal analysis, vibrational spectroscopy, and chromatography. *Anal. Chim. Acta.* 604, 18-28.
- Vilaplana, F., Karlsson, P., Ribes-Greus, A., Ivarsson, P., Karlsson, S., 2008. Analysis of brominated flame retardants in styrenic polymers: comparison of the extraction efficiency of ultrasonication, microwave-assisted extraction and pressurised liquid extraction. *J. Chromatogr.* 1196-1197, 139-146.
- Vishwa-Prasad, A., Singh, R.P., 1997. Recent developments in the degradation and stabilization of high-impact polystyrene. *J. Macromol. Sci. Part C- Polym.* 37, 581-598.
- Wadlinger, G. T., 1967. US Patent. 3, 308-069.
- Wang, R., Xu, Z., 2014. Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Manage.* 34, 1455-1469.
- Yamane, L.H., de Moraes, V.T., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., 2011. Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Manage.* 31, 2553-2558.
- Yang, S.R., Albert, T.A., Carlo, J. 2013. Transience and constancy of interactions in a plant-frugivore network. *Ecosphere.* 12, 147-153.