

# ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 678.5:502.171

МРНТИ 87.35.91

## КӨМІРСУТЕКТІ ҚАЛДЫҚТАРДЫ ТЕРМОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ГИДРОГЕНДЕУ ПРОЦЕСІ ҮШІН ТАБИҒИ ЦЕОЛИТКЕ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН ВОЛЬФРАМ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

АХМЕТОВА Ф.<sup>1</sup>, АУБАКИРОВ Е.<sup>1</sup>, ТАШМУХАМБЕТОВА Ж.<sup>1</sup>, САСЫКОВА Л.<sup>1</sup>,  
БУРХАНБЕКОВ К.<sup>2</sup>, КУРМАНГАЛИЕВА А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University

<sup>2</sup>Nazarbayev Intellectual School of Physics and Mathematics in Almaty

**Аңдатпа:** Бүгінгі таңда резина және полимер қалдықтарын өңдеу процестерінің ең тиімдісі – термокаталитикалық гидрогендеу процесі болып табылады. Бұл бір жағынан, мұнайға және табиғи газдарға альтернативті көмірсутектер көздерін іздеу мақсатында болса, екінші жағынан, осы процестерді арзан және тиімді катализаторлар қатысуымен және ыңғайлы шарттарда жүргізуге жағдай жасайды. Өнеркәсіптің барлық салаларында және күнделікті өмірде полимерлік материалдарды пайдалану жоғарылап келуде, сондықтан әлемдік өркениет алдында тұрған маңызды мәселелердің бірі – қоршаған ортаның полимерлі қалдықтармен ластану проблемасына әкелді. Мұндай қалдықтар табиғи жағдайларда ыдырамайды және жану кезінде зиянды улы заттарды бөле жанады. Осы проблеманы шешу өнеркәсіптік қалдықтарды қайта өңдеудің жаңа технологияларын құрастыру, сондай-ақ отын тапшылығы мәселесін шешетін катализаторларды іздестіру міндетін жүктейді. Термокаталитикалық гидрогенизация процесінде полимерлі қалдықтарды өңдеу кезінде мотор отындарына ұқсас көмірсутегі фракциялары алынатын болады. Жалпы бұл екіншілік шикізатты қайта өңдеуге мүмкіндік береді, нарыққа қосымша отын материалдарын синтездеуге және қоршаған ортаға жағымды әсер етеді. *W* тұзымен (VI) модификацияланған Тайжүзген кен орны табиғи цеолитіне негізделген, жаңа катализаторлар қатысында пластмасса қалдықтарын бірлесіп термокаталитикалық гидрогенизациялау процестерін қарастыру және процесті оңтайландыру мақсатында зерттеу жүргізілді.

**Түйінді сөздер:** полимер қалдықтары, термокатализдік өңдеу, композитті катализатор, сұйық отын, Фурье түрлендірілген инфрақызыл спектроскопиясы, масс-спектрометрлік газды хроматографиялық талдау

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬФРАМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ ДЛЯ ПРОЦЕССА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОГЕНИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОТХОДОВ

**Аннотация:** На сегодняшний день наиболее эффективным является термический гидрогенизационный катализ, который стоит передовой частью достижений науки по переработке резиновых и полимерных отходов. Это, с одной стороны, позволит проводить эти процессы с участием дешевых и эффективных катализаторов и в мягких условиях с целью поиска альтернативных источников углеводородов на нефть и природные газы. Повышается использование полимерных материалов во всех отраслях промышленности и повседневной жизни, а

также сокращение сроков их службы привело к одной из важных проблем, стоящих перед мировой цивилизацией – проблеме загрязнения окружающей среды полимерными отходами. Такие отходы не расщепляются в естественных условиях и загораются при горении с выделением вредных ядовитых веществ. Решение данной проблемы заключается в разработке новых технологий переработки промышленных отходов, а также поиске катализаторов, решающих вопрос дефицита топлива. В процессе термокаталитической гидрогенизации при переработке полимерных отходов будут получены углеводородные фракции, аналогичные моторным топливам. В целом, это позволит перерабатывать вторичное сырье, пополняется на рынок дополнительными топливными материалами и положительно влияет на окружающую среду. Были проведены исследования новых катализаторов, основанных на природном цеолите Тайжуженского месторождения, модифицированного солью  $W(VI)$ , с целью совместного изучения процессов термокаталитической гидрогенизации отходов пластмасс и оптимизации процесса.

**Ключевые слова:** полимерные отходы, термокаталитическая переработка, композитный катализатор, жидкое топливо, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье, масс-спектрометрический газовый хроматографический анализ

## INVESTIGATION OF TUNGSTEN CATALYSTS APPLIED TO NATURAL ZEOLITE FOR THE PROCESS OF THERMOCATALYTIC HYDROGENATION OF HYDROCARBON WASTE

**Annotation:** To date, the most effective is thermal hydrogenation catalysis, which is an advanced part of the science of processing rubber and polymer waste. This, on the one hand, will allow these processes to be carried out with the participation of cheap and effective catalysts and in soft conditions in order to find alternative sources of hydrocarbons for oil and natural gases. The increasing use of polymer materials in all industries and everyday life, as well as the reduction of their service life has led to one of the important problems facing the world civilization, the problem of environmental pollution by polymer waste. Such waste is not split in natural conditions and ignites when Gorenje with the release of harmful toxic substances. The solution to this problem lies in the development of new technologies for processing industrial waste, as well as the search for catalysts that solve the problem of fuel shortage. In the process of thermocatalytic hydrogenation during processing of polymer waste, hydrocarbon fractions similar to motor fuels will be obtained. In general, this will allow us to process secondary raw materials, add additional fuel materials to the market, and have a positive impact on the environment. New catalysts based on natural zeolite from the Taijuzgen deposit modified with  $W(VI)$  salt were studied in order to jointly study the processes of thermocatalytic hydrogenation of plastic waste and optimize the process.

**Key words:** polymer wastes, thermocatalytic recycling, composite catalyst, liquid fuel, Fourier-transform infrared spectroscopy, mass spectrometric gas chromatographic analysis

### 1. Кіріспе

Әлемдік сұранысты қанағаттандыру үшін жалпы алғанда 100 миллион тоннадан астам пластика өндіріледі. Мұндай үлкен өндіріс пен пластикті тұтыну қоршаған ортаға қауіп төндіреді, өйткені оның табиғи ыдырауы үшін бірнеше жыл қажет (Saxena, Sharma and Rathi,

2017). Пластмассаларға сұраныстың артуы дамыған және дамушы елдерде қатты тұрмыстық қалдықтар (ҚТҚ) секторының елеулі үлесін алатын қатты пластмасса қалдықтарының (ҚТҚ) жинақталуына әкелуі мүмкін. Негізінде, шикі мұнай туындысы бола оты-

рып, пластмассалар химиялық өңдеудің термиялық немесе каталитикалық құралдарының көмегімен мұнай өңдеу және мұнай химиясы қалдықтарынан алынатын химиялық заттарды құраушы болып өзгертілуі мүмкін. Осылайша жоғарыда айтылған химиялық өңдеу принципі үшін қалдықтар секторында пластмасса жинақтауды жақсы және тиімді басқару үшін химиялық өңдеу – пластикалық материалдың химиялық құрылымының өзгеруіне апарады. Сонымен қатар, ол түрлі PSW өнімдерінің жоғары түпкі құнына әкелетін өңдеу әдістерін қамтиды. Мұндай әдістерге гликолиз, гидролиз, пиролиз, аминализ, газдандыру және гидрлеу процестері жатады (Onwudili, Insura and Williams, 2009; Hazrat, Rasul and Khan, 2015; Al-Salem et al., 2017; Lange and Ferreira, 2017; Munir et al., 2017; Munir, Irfan and Usman, 2018). Катализатор реакция температурасын азайтып және сұйық өнімнің шығуы мен іріктелуін, сондай-ақ сұйық өнімнің сапасын арттыра отырып, гидрокрекинг процесінің жетістігінде маңызды рөл атқарады. Әдебиеттерде гидротазалау, крекинг және гидрокрекинг процестері үшін пайдаланылатын қышқылды катализатордың түрлері қолданылды және зерттелді (Munir et al., 2017). 400-550°C температурадағы полиолефиндердің каталитикалық крекингі катализатор болмаған кезде таза термиялық крекингтен кейін жеткеннен мүлдем өзгеше көмірсутек қоспалары түзіледі. Бұл крекинг процесінің тиісті механизмдерінің әртүрлі табиғатымен түсіндіріледі. Термиялық крекинг бастама жасаудың, таратудың және тоқтатудың әдеттегі кезеңдерін қамтитын түбегейлі тізбекті тасымалдау тетігі арқылы жүзеге асырылады. Тиісінше, полимерлік негіз көміртекті байланыстың гомолитикалық ыдырауымен көп фрагменттерге бөлінеді, нәтижесінде көмірсутектер кеңінен таралады, яғни олардың әрбір фракциядағы негізгі компоненттері n-парафин, 1-алкан және тиісті алкадиен болып табылады. Термиялық крекинг кезінде радикалдардың қайта топталуы болмайды, сондықтан екі радикалдардың арасында тек тармақталған реакция өнімдері пайда болады. Осылайша, термиялық крекинг кезін-

де ПНД C1–C60 көмірсутегі бар кең көмірсутегі қоспасы алынады. Температураның жоғарылауымен төмен молекулалық өнімдердің үлесі артады. Бұдан басқа, 400-500°C кезінде алынатын хош иісті қосылыстардың үлесі өте төмен, бірақ ол температура жоғарылаған кезде және одан басқа, пиролиздік газды кейіннен рециркуляциялаған кезде және оны жалған түсіретін газ ретінде пайдаланған сәтте ұлғаяды (Serrano, Aguado and Escola, 2012). Қатты қышқылды катализаторларда полиолефинді пластмасса қалдықтарының отынға каталитикалық конверсиясы мақсатты өнімдерді алуда кеңінен қолданылатын негізгі технологиялардың бірі болып табылады. Бұл тәжірибелі қондырғы ауқымында немесе тіпті коммерциялық деңгейде бірнеше процестерді әзірлеуге әкелді. Процестің табысы негізінен пайдаланылатын катализаторларға байланысты, өйткені олар жұмыс температурасын төмендетуге және мөлшерлері бойынша тар молекулалық таратумен өнім алуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты полиолефиндердің каталитикалық крекингінде түрлі катализаторлардың (цеолиттер, кремнезем–глиноземді және мезоқұрылымды материалдар) жұмысын зерттейтін жұмыстар саны өте үлкен. Құрамында жоғары қолжетімді қышқылды учаскелер бар катализаторларды пайдалану қажеттілігі туралы қорытынды жасалды, өйткені пластмасса қалдықтардың көлемі әдетте цеолит микропорында стерильді кедергілер немесе диффузиялық шектеулерге алып келеді (Escola et al., 2011). Осы зерттеулерде алғаш рет табиғи цеолит негізінде Тайжүзген (Қазақстан) кен орнының катализаторлары әзірленді, олар пластмасса қалдықтарын гидрогенизациялық термокаталитикалық өңдеу үшін пайдаланылған (Aubakirov et al., 2019). Отындық материалдар мен бағалы көмірсутектерді алу мақсатында полимерлі қалдықтарды термокатализдік гидрогенизациялық өңдеуге болады. Осы ретте полимерлі қалдықтарды сұйық мотор отындарына гидрогенизациялық термокатализдік өңделуінің ресурсөнемдеу технологиясы үшін қышқылсыз активтелген «Тайжүзген» цеолитіне сіңіру әдісі арқылы

әртүрлі пайыздық қатынастағы молибден ионы отырғызылған катализаторды синтездеу және алынған катализатор қатысында полимерлі қалдықтарды термokatализдік өңдеу арқылы мотор отындарын алу мүмкіншілігі қарастырылды. Өндіріс және полимер қалдықтарын екіншілік шикізат ретінде қолдану бағыттарының бірі – көмірсутекті фракциялардың термиялық және термokatализдік өзгерісінің нәтижесінде жоғары сапалы мотор отындарын алу болып табылады.

## 2. Тәжірибелік бөлім

Шикізат ретінде пластикалық қалдықтар пайдаланылды, олардың басым бөлігі ПЭ және ПП (пластикалық бөтелке қалпақшалары); қосымша зат ретінде – пастатүзуші, сутек пен көміртегі бар шикізат көзі, мұнайды 350°C-тан жоғары температурада тазартудан шыққан Құмкөл кен орнындағы мазут пайдаланылды.

Катализатор ретінде 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ерітіндісімен қышқылсыз активтелініп, 100–500°C температура аралығында күйдірілген және вольфрам (VI) тұзымен  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  түрлі концентрацияларда (0,5%, 1,0%) модифицирленген Тайжүзген кен орны цеолиті – W(VI)/цеолит катализаторлары қолданылды.

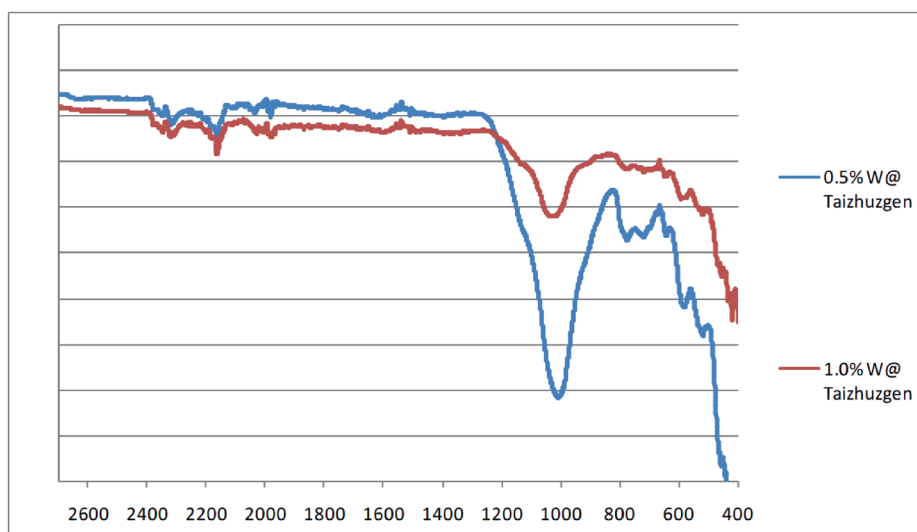
Катализатор және тасымалдағыш ретінде табиғи «Тайжүзген» цеолиті алынды. Термиялық көміртек құрамды қалдықтарды

қайта өңдеу процесінде табиғи алюмосиликат қолдану барысында бірнеше жетістіктерге қол жеткізді. Арзан және қолжетімді табиғи алюмосиликаттар, оған қоса олардың активтілігі және селективтілігі экономикалық жағынан көптеген оңтайлы жақтарын туғызды. Соған орай зерттеуде табиғи «Тайжүзген» цеолиті катализатор қызметін атқарады.

Масс-спектрометриялық анықтаумен (Agilent 6890N/5973N) газдық хроматография мынадай талдау шарттарында өткізілді: 500 мкм ағыны бар 0,2 мкл үлгідегі сұйықтық, HP-INNOWax хроматографиялық капиллярлық колониясы (Agilent, АҚШ) 30 мх 0,25 мм, қабықтың қалыңдығы 0,25 мкм, буландырғыштың температурасы: 240°C, бағанның термостатының температурасы: 50°C (5 мин), түпкілікті температура 240°C (10 мин ұсталған). Жалпы талдау уақыты 34 мин. Иондарды сканерден өткізу режимі m/z 10-нан 350-ге дейін.

Электронды микроскопиялық әдіс арқылы бастапқы және композитті алынған катализаторлардың беттік және құрылымдық қасиеттері анықталды.

Катализатор үлгілерінің морфологиясы JEOLJSM 6460LV электронды микроскопиясында талданды. INCA (рентгенофлюоресцентті әдістің аналогы) микроскоп құрылғысында энергодисперсті спектроскопия көмегімен катализатор үлгілерінің химиялық құрамы анықталды.



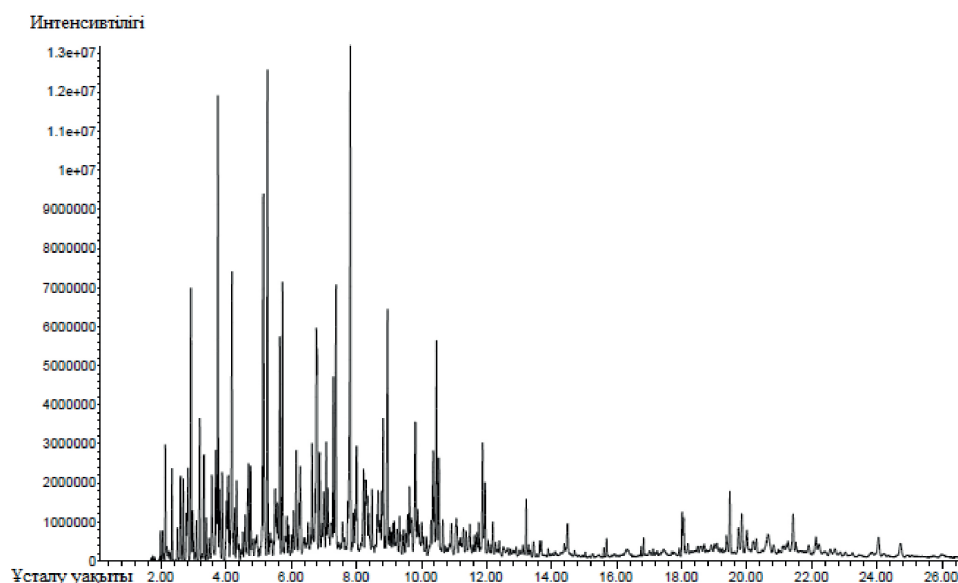
1 сурет – 0.5% W@Taizhuzgen, 1.0% W@Taizhuzgen композитті катализаторларының Фурье инфрақызыл спектроскопиясы

### 3. Тәжірибелік мәндер және оларды талдау

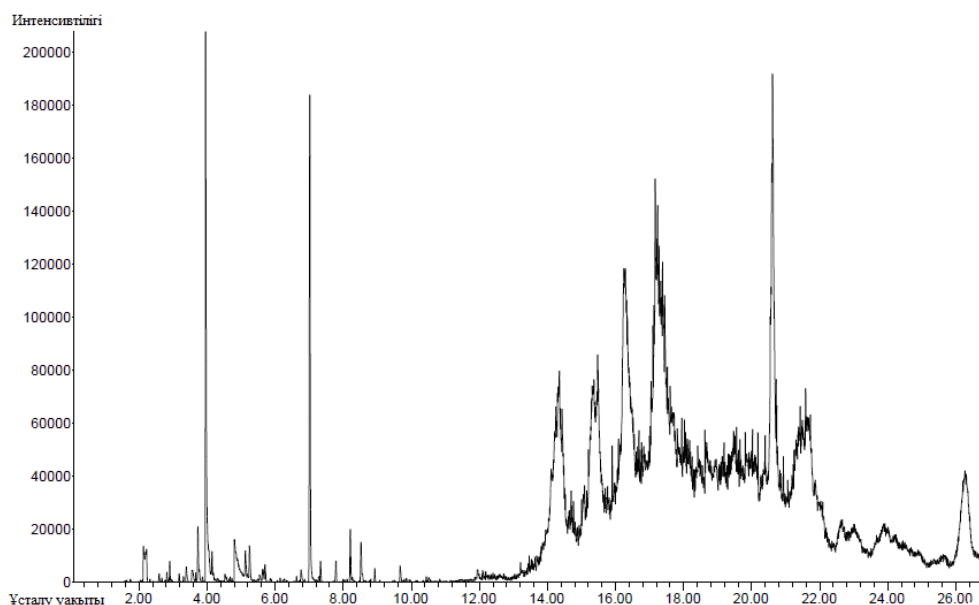
0.5% W@Тайжүзген, 1.0% W@Тайжүзген үлгілері ИК-спектроскопия әдісімен зерттелді. FTIR 4700 рентгендік әдісі арқылы композиттік катализаторлардың спектрінің адсорбция жолақтарында Льюис қышқылының учаскелері бар екендігі анықталды. Протонды және апротонды қышқыл орталықтардың аз ғана мөлшері қысқа тізбекті парафинді, нафтенді және ареналық көмірсутектермен

байытылған сұйық өнімнің пайда болуына және бастапқы көміртекті шикізаттарды каталитикалық ыдырату үшін цеолиттің белсенділігі туралы болжам жасауға мүмкіндік берді.

Полимер қалдықтарын термокатализдік гидрогенизациялық өңдеу әдісі арқылы алынған сұйық өнімдердің химиялық құрамы мен концентрациясын айқындау мақсатында газды хроматографиялық талдау әдісі жүргізілді.



2 сурет – 0.5% W@Тайжүзген катализаторы қатысында полимерлі қалдықтарды термокатализдік гидрогенизациялық өңдеуден алынған қайнау температурасы 180 °C дейінгі фракциялардың құрамындағы көмірсутектердің спектрі



3 сурет – 1.0% W@Тайжүзген катализаторы қатысында полимерлі қалдықтарды термокатализдік гидрогенизациялық өңдеуден алынған қайнау температурасы 180 °C дейінгі фракциялардың құрамындағы көмірсутектердің спектрі

Масс-спектрометрлік газды хроматографиялық талдау әдісінің нәтижесінде алынған спектрге сәйкес жеке көмірсутектердің химиялық құрамы анықталып, сұйық

дистилляттағы концентрациясы жоғары болатын көмірсутектер көрсетілді. (1 және 2-кесте).

**1 – кесте. 0,5% W@Тайжүзген катализаторы қатысында бензин фракцияның хроматомасс-спектрометриялық нәтижесі бойынша көмірсутектік құрамы**

| №  | Ұсталу уақыты | Концентрациясы, масс % | Қосылыстың атауы     |
|----|---------------|------------------------|----------------------|
| 1  | 2,325         | 0,77                   | Метилциклопентан     |
| 2  | 2,680         | 0,65                   | 3-метилгексан        |
| 3  | 3,687         | 1,20                   | 2-метилгептан        |
| 4  | 4,688         | 0,76                   | Этилциклогексан      |
| 5  | 5,140         | 4,66                   | Этилбензол           |
| 6  | 5,266         | 4,95                   | П-килол              |
| 7  | 5,735         | 3,06                   | Нонан                |
| 8  | 6,233         | 0,47                   | Пропилциклогексан    |
| 9  | 6,267         | 1,07                   | 2,6 диметилбензол    |
| 10 | 7,068         | 0,94                   | 1-этил 2-метилбензол |
| 11 | 7,372         | 3,22                   | Декан                |
| 12 | 8,819         | 1,44                   | 1-метилиндан         |
| 13 | 11,881        | 1,18                   | Тридекан             |

**2 – кесте. 1,0% W@Тайжүзген катализаторы қатысында бензин фракцияның хроматомасс-спектрометриялық нәтижесі бойынша көмірсутектік құрамы**

| № | Ұсталу уақыты | Концентрациясы, масс % | Қосылыстың атауы |
|---|---------------|------------------------|------------------|
| 1 | 2             | 3                      | 4                |
| 1 | 3,732         | 1,74                   | Толуол           |
| 2 | 5,123         | 0,72                   | Этилбензол       |
| 3 | 5,243         | 0,99                   | О-килол          |
| 4 | 5,632         | 0,47                   | П-килол          |
| 5 | 7,784         | 0,55                   | Нонан            |
| 6 | 14,112        | 1.18                   | Гексадекан       |
| 7 | 15,205        | 0,72                   | Октадекан        |

**3 – кесте. 0,5% W@Тайжүзген катализаторы қатысында бензин фракцияның хроматомасс-спектрометриялық нәтижесі бойынша топтық көмірсутектік құрамы**

| Сұйық фракция құрамы | Көмірсутектер, % |          |       |            |            |                     |
|----------------------|------------------|----------|-------|------------|------------|---------------------|
|                      | Алкан            | Изоалкан | Алкен | Циклоалкан | Циклоалкен | Ароматты көмірсутек |
| 0-180°C              | 22,95            | 6,36     | 0     | 16,63      | 3,46       | 50,6                |
| 180-250°C            | 29,92            | 5,19     | 0     | 2,62       | 0          | 62,27               |
| 250-320°C            | 41,61            | 0        | 8,73  | 4,08       | 0          | 45,58               |

#### 4 – кесте. 1,0% W@Тайжүзген катализаторы қатысында бензин фракцияның хроматомасс-спектрометриялық нәтижесі бойынша топтық көмірсутектік құрамы

| Сұйық фракция құрамы | Көмірсутектер, % |          |       |            |            |                     |
|----------------------|------------------|----------|-------|------------|------------|---------------------|
|                      | Алкан            | Изоалкан | Алкен | Циклоалкан | Циклоалкен | Ароматты көмірсутек |
| 0-180°C              | 38,96            | 5,9      | 0     | 15,84      | 0          | 39,3                |
| 180-250°C            | 26,85            | 4,93     | 0     | 2,95       | 2,07       | 63,2                |
| 250-320°C            | 38,4             | 3,55     | 3,27  | 0,43       | 0,38       | 53,97               |

0,5% және 1,0%-дық W@Тайжүзген катализаторы қатысында полимерлі қалдықтарды термокатализдік гидрогенизациялық өңдеу реакциясынан алынған фракцияның топтық көмірсутектік құрамы 3,4-кестеде салыстырылды: Көмірсутектердің топтық құрамдарына сәйкес процесс ароматтану, циклдену және ыдырау реакциялары жағына қарай өткен.

#### Қорытынды

Көмірсутекті қалдықтарды төмен қысымда (0,6МПа дейін) термиялық гидрогенизациялық өңдеу процесі үшін катализатор ретінде алғаш рет W(VI) модифицир-

ленген қышқылсыз активтеліп, күйдірілген Тайжүзген кен орны табиғи цеолиті қолданылды. Масс-спектрометриялық хроматографиялық әдіс көмегімен алынған отындық дистилляттардың топтық және химиялық құрамдары анықталды. 450°C температурада термоөңделген Тайжүзген кен орны цеолиті қатысында, пластмасса қалдықтарын гидрогенизациялық өңдеу процесі өнімдерін физика-химиялық зерттеу негізінде, қалдықтарды синтетикалық мотор отындарына өңдеу процесінің ресурс үнемдеу технологиясын жүзеге асыру мүмкіндігі көрсетілді.

#### ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Al-Salem, S. M. et al. (2017) 'A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)', Journal of Environmental Management. Elsevier Ltd, 197(1408), pp. 177–198. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.03.084.
2. Aubakirov, Y. A. et al. (2019) 'Thermo-catalytic processing of polymer waste over catalysts on the basis of natural zeolite from the tayzhuzgen field (Kazakhstan) modified by molybdenum', Rasayan Journal of Chemistry, 12(4), pp. 1701–1709. doi: 10.31788/RJC.2019.1245435.
3. Escola, J. M. et al. (2011) 'Catalytic hydroreforming of the polyethylene thermal cracking oil over Ni supported hierarchical zeolites and mesostructured aluminosilicates', Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier B.V., 106(3–4), pp. 405–415. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.05.048.
4. Hazrat, M. A., Rasul, M. G. and Khan, M. M. K. (2015) 'A study on thermo-catalytic degradation for production of clean transport fuel and reducing plastic wastes', Procedia Engineering, 105(Ictc 2014), pp. 865–876. doi: 10.1016/j.proeng.2015.05.108.
5. Lange, L. C. and Ferreira, A. F. M. (2017) 'The effect of recycled plastics and cooking oil on coke quality', Waste Management, 61, pp. 269–275. doi: 10.1016/j.wasman.2016.08.039.
6. Munir, D. et al. (2017) 'Hydrocracking of a plastic mixture over various micro-mesoporous composite zeolites', Powder Technology. Elsevier B.V., 316, pp. 542–550. doi: 10.1016/j.powtec.2017.01.037.

7. Munir, D., Irfan, M. F. and Usman, M. R. (2018) 'Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 90(February), pp. 490–515. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.034.
8. Onwudili, J. A., Insura, N. and Williams, P. T. (2009) 'Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), pp. 293–303. doi: 10.1016/j.jaap.2009.07.008.
9. Saxena, A., Sharma, H. and Rathi, G. (2017) 'Conversion of Waste Plastic to Fuel: Pyrolysis-An Efficient Method: A Review', (February 2017), pp. 3–7. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/313349450>.
10. Serrano, D. P., Aguado, J. and Escola, J. M. (2012) 'Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastics into fuels and chemicals', *ACS Catalysis*, 2(9), pp. 1924–1941. doi: 10.1021/cs3003403.