

Universidad Politécnica de Valencia

Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV)



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

ESTUDIO DE TRATAMIENTOS ÁCIDO/BÁSICOS EN ZEOLITAS MONODIMENSIONALES. CORRELACIÓN ENTRE PROPIEDADES TEXTURALES Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Trabajo de Fin de Máster

Máster en Química Sostenible

Curso 2017-2018

Presentado por:

Estefanía Bello Jurado

Dirigido por:

Luis-Joaquín Martínez Triguero

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer al Instituto de Tecnología Química, por haberme dado la oportunidad desde el primer día aquí, en formarme a nivel profesional y también personal.

A mi tutor de este trabajo, Ximo, por haberme acogido para realizar este proyecto, tu ayuda en todo momento y tu apoyo mostrado.

A Cris, por su ayuda en el laboratorio, con el reactor que tantos problemas nos ha ido dando día a día. A Maite por su ayuda con el TEM y también agradecer a Pablo C, por su ayuda mostrada con todo el análisis textural, sin tu ayuda no hubiera sido posible profundizar tanto en este trabajo.

Y en general a todos los compañeros por los que he ido pasando durante mi permanencia en el ITQ, sin ellos esto hubiera sido más complicado.

A todo el servicio de caracterización del ITQ, por su ayuda y comprensión. También al servicio de microscopía electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia.

Un especial agradecimiento a mis compañeros de máster del curso 2016-2017, por todos los buenos momentos que pasamos el año pasado y que continuamos pasando este. A Irene por las largas horas en el ITQ y donde no son el ITQ, por tu ayuda infinita y tu apoyo cuando más era necesario.

A mis patricios, por su ayuda constante tanto en lo profesional como sobre todo en lo personal.

A mis padres y mi hermano, por todo su esfuerzo que han ido haciendo a lo largo de mi formación y su apoyo en todo momento para que todos mis retos se pudieran ir haciendo realidad, gracias de verdad, vosotros sois mi todo.

También a la familia en general, por poder contar con vuestros consejos en todo momento, con especial mención mis primas.

A todos mis amigos tanto de Teruel como de Rillo, que desde la infancia hasta el instituto he podido compartir momentos con vosotros, y seguimos compartiendo. No empiezo a nombrar a cada uno de ellos porque es una larga lista y seguro que podría cometer algún olvido injusto. Sentiros todos como especiales porque así lo sois para mí. A los nuevos amigos que van apareciendo en el camino, y que aparecen en momentos así, que hacen que su apoyo valga la pena, para luego pasar mejores momentos.

Pues eso, que gracias de corazón a todos y todas que de alguna manera formáis parte de mi vida, de mí.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1- Introducción

1.1- Química sostenible.....	1
1.2- Zeolitas.....	4
1.2.1- Estructura y clasificación de las zeolitas.....	5
1.2.2- Zeolitas jerarquizadas.....	7
1.2.3- Zeolita ZSM-22 y desilicación.....	8
1.3- Catálisis heterogénea.....	11
1.3.1-Craqueo catalítico.....	12
1.3.1.1- Craqueo catalítico de moléculas modelo: n-decano y 1, 3, 5-triispropilbenceno.....	14
1.3.1.2- Craqueo catalítico de olefinas.....	15

CAPÍTULO 2- Objetivos.....17

CAPÍTULO 3- Procedimiento experimental

3.1- Desilicación zeolita ZSM-22.....	19
3.2- Técnicas de caracterización.....	21
3.2.1-Difracción de rayos X.....	21
3.2.2- Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente.....	21
3.2.3- Espectroscopía infrarroja.....	21
3.2.4- Isotermas de absorción de N ₂	23
3.2.5- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	26
3.3- Reactor MAT (micro activity test).....	28

CAPÍTULO 4- Resultados y discusión

4.1- Caracterización textural.....	31
4.2- Actividad catalítica.....	38
4.2.1- n-decano	38
4.2.2- 1, 3, 5-triisopropilbenceno.....	42
4.2.3- Olefinas C5-C6-C 7	45

CAPÍTULO 5- Conclusiones.....51

CAPÍTULO 6- Bibliografía.....53

CAPÍTULO 1- Introducción

1.1- Química Sostenible

La química verde o sostenible es el diseño, desarrollo e implementación de productos químicos y procesos que reducen o eliminan el uso y la generación de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente ^[1].

La química sostenible continúa expandiéndose como una disciplina científica que está basada en los doce principios de la química verde ^[2]:

1- Prevención:

- Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.

2- Economía atómica:

- Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso, minimizando la formación de subproductos.

3- Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida:

- Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.

4- Generar productos eficaces, pero no tóxicos

- Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.

5- Reducir el uso de sustancias auxiliares

- Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.) y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.

6- Disminuir el consumo energético

- Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.

7- Utilización de materias primas renovables

- La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.

8- Evitar la derivatización innecesaria

- Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).

9- Potenciación de la catálisis

- Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible), reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos

10- Generar productos biodegradables

- Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

11- Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real

- Las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas

12- Minimizar el potencial de accidentes químicos.

- Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

La primera métrica para la química verde es el factor E ^[3], que sigue siendo una de las más flexibles y populares. El cálculo de este factor se define como la relación entre la masa de desechos por masa de productos.

Sheldon analizó el factor E de varias industrias, siendo este análisis el siguiente:

Factor E

Segmento industrial	Producción (Ton)	kg subproductos/kg producto
Refino y petroquímica	$10^4 - 10^6$	< 1 - 5
Química Fina	$10^2 - 10^4$	5 - >50
Farmacéuticos	$10 - 10^3$	25 - >100

Figura 1: Análisis del factor E en varias industrias ^[3].

Se pretende cumplir con este trabajo los principios de la química verde para el desarrollo hacia un verdadero desarrollo sostenible. Lo primero de ello que se cumple con este trabajo es el uso de catalizadores, para poder desarrollar un proceso catalítico en el que los catalizadores pueden ser reutilizados.

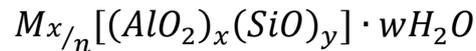
Algunos de esos otros principios, como la reducción de subproductos de reacción, con el uso de los nuevos catalizadores empleados en este trabajo, lo que pretendemos es reducir las reacciones secundarias que se originan en el craqueo catalítico, para así evitar la formación de mayores cantidades de subproducto no deseado que se originan en esta reacción.

También se podrían usar reactivos más limpios procedentes de la biomasa, que tras producción de bioalcoholes de una forma más sostenible y generando a partir de este nuestras olefinas de partida, generaríamos nuevos productos de craqueo como propileno, de una manera más sostenible y también de una manera menos costosa para reducir la huella del carbono.

1.2- Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con canales y cavidades de dimensiones moleculares ^[4]. Se trata de una red de tetraedros (TO₄) unidos entre sí a través de los átomos de oxígeno. El átomo T, de los tetraedros, es habitualmente Si y Al. Son materiales con baja densidad de red. Actualmente existen 232 estructuras zeolíticas conocidas ^[5].

La fórmula estequiométrica que define a las zeolitas es la siguiente:



dónde: M= catión intercambiable

n= valencia del catión

w= número de moléculas de agua

(x + y) = número de tetraedros por celda unidad

Si la zeolita es totalmente sílicea, la combinación de tetraedros de silicio da lugar a una zeolita sin carga, cuya composición es SiO₂. La sustitución de un átomo de silicio por uno de aluminio dota a la red de un defecto de carga que debe ser compensada por protones o cationes (orgánicos o inorgánicos) que se alojan en los canales, manteniendo así la electroneutralidad de la estructura.

La cantidad relativa de aluminio se expresa mediante la relación Si/Al. Del contenido en aluminio dependen muchas de las propiedades de las zeolitas. La relación Si/Al puede variar en un amplio rango, con valores desde 1 hasta infinito que corresponde con la estructura completamente sílicea. Lowenstein propone que el valor límite inferior de Si/Al=1, se da porque la presencia de tetraedros AlO₄ contiguos no está favorecida debido a las repulsiones electrostáticas entre cargas negativas.

En la siguiente figura, se puede observar la estructura de una zeolita. En ella se pueden ver los tetraedros de silicio y aluminio además de los cationes de intercambio ^[6].

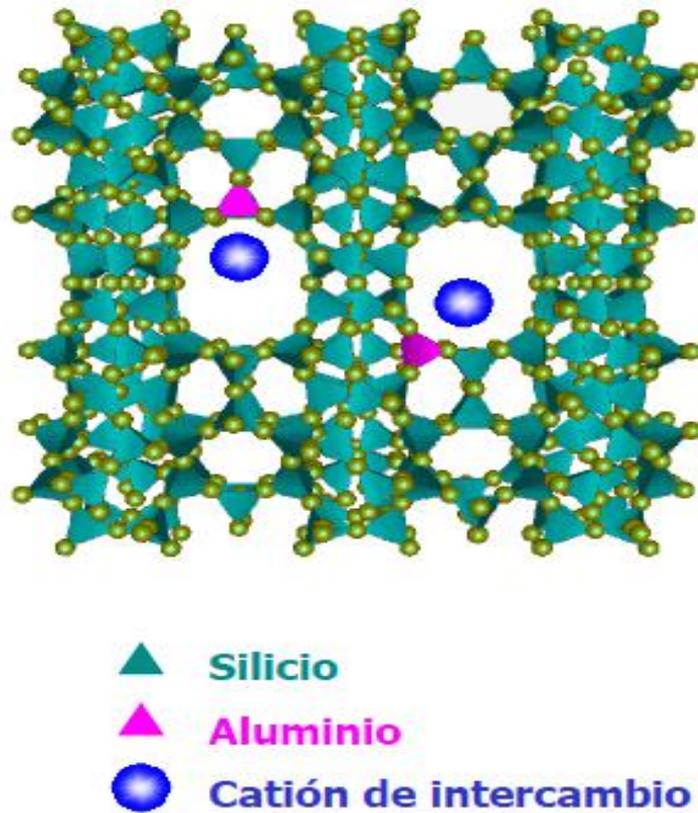


Figura 2: Representación de los tetraedros que conforman la zeolita y los cationes de intercambio [6].

1.2.1- Estructura y clasificación de las zeolitas

Todas las estructuras zeolíticas se pueden construir ensamblando un patrón periódico con una unidad de construcción básica, el tetraedro. En el centro del mismo se encuentran los átomos de silicio o aluminio y en las esquinas los aniones de oxígeno.

Posteriormente se forman unidades de construcción básica, siendo el anillo el ejemplo más simple de éstas. Los anillos más comunes contienen 4, 5, 6, 8, 10 ó 12 tetraedros. Cada anillo define la cara de una unidad poliédrica se denomina también ventana.

Atendiendo al tamaño de poro, las zeolitas se pueden clasificar según se muestra en la siguiente figura:

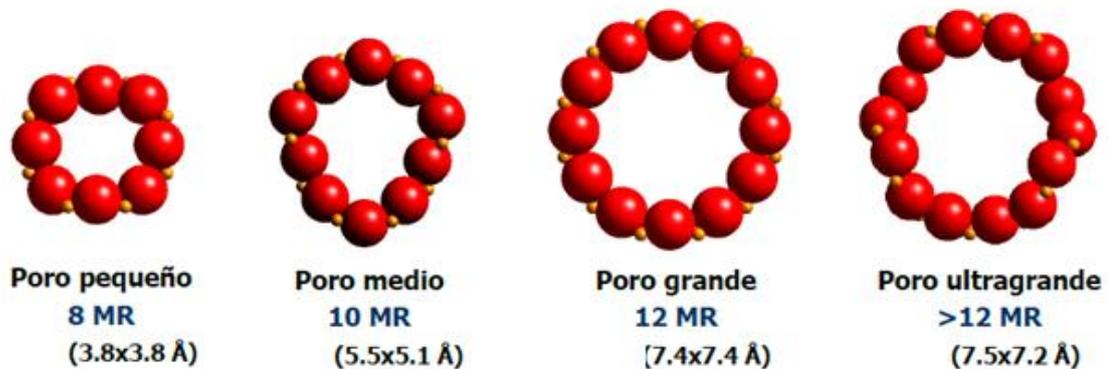


Figura 3: Clasificación por tamaño de poro de las zeolitas ^[6].

En esta figura se representan los átomos de oxígeno con las esferas rojas y los átomos de silicio en color naranja. También se muestra en esta figura que las zeolitas pueden ser de tamaño de poro pequeño, mediano, grande o ultragrande, junto con los diámetros de poro correspondientes que varía desde los 3.5Å del poro de ocho miembros en el anillo (anillo 8T), hasta los 7.5Å del poro de 14 miembros (anillo 14T).

Las zeolitas se tratan de materiales microporosos, ya que, según la definición de la IUPAC, los materiales porosos pueden clasificarse en tres grupos dependiendo de su diámetro de poro:

- Microporosos: $d_{\text{poro}} < 20 \text{Å}$
- Mesoporosos: $20 \text{Å} < d_{\text{poro}} < 500 \text{Å}$
- Macroporosos: $d_{\text{poro}} > 500 \text{Å}$

Atendiendo ahora a la disposición espacial de los canales contenidos en la estructura de las zeolitas, estas se pueden clasificar como poseedoras de canales mono, bi o tridimensionales, y se suelen expresar como 1D, 2D o 3D. El criterio es el número de direcciones del sistema en las que una molécula puede difundir en el interior de las zeolitas. Esta propiedad de dimensionalidad del sistema poroso de la zeolita es muy importante desde el punto de vista aplicativo ya que determinará la característica de difusión de la molécula en el interior de los canales de la zeolita.

La Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, International Zeolite Association) identifica cada estructura con un código mnemotécnico de tres letras, aunque por razones históricas, los nombres de las zeolitas no han seguido un protocolo sistemático de nombramiento.

La gran variedad de estructuras y composición permiten modificar las propiedades de las zeolitas evidenciando la versatilidad de estos materiales, lo que hace que sirvan para muchas aplicaciones como catalizadores, intercambiadores iónicos...

1.2.2- Zeolitas jerarquizadas

Durante los últimos años se han dedicado considerables esfuerzos para obtener zeolitas mesoporosas, con las mismas propiedades de las zeolitas que se utilizan en la industria y con menos problemas difusionales debido a la menor longitud de sus microporos ^[7].

Las zeolitas jerarquizadas, son materiales con estructura de poro jerarquizada, es decir, cristales de zeolita que contienen simultáneamente mesoporos y microporos interconectados ^[8]. Actualmente hay muchos nuevos métodos de preparación de nuevas zeolitas jerarquizadas, los cuales se dividen en: técnicas descendentes (llamadas *top-down*) y técnicas ascendentes (llamadas *bottom-up*) ^[7]. Las últimas de ellas, las ascendentes involucran el uso de surfactantes o de agentes directores de la estructura con cadena alifática durante la síntesis de la zeolita, de tal forma que impiden el crecimiento de los núcleos, disminuyendo el tamaño final de los cristales ^[9]. Por otro lado, las técnicas *top-down* consisten en someter a las zeolitas a diferentes tratamientos post-síntesis para generar la mesoporosidad deseada, cabe destacar los tratamientos en medio básico en presencia o ausencia de agentes directores de los mesoporos ^[10].

De esta manera, los materiales que se obtienen presentan poros abiertos que mejoran la accesibilidad de moléculas grandes al interior de la estructura porosa.

1.2.3- Zeolita ZSM-22 y desilicación

La zeolita ZSM-22 se trata de un material zeolítico, unidireccional de apertura de anillo de 10 miembros. Tiene una topología según la IZA de TON, los canales de 10 anillos de TON son de forma elíptica y ligeramente en zigzag, con unas dimensiones de 5,7 x 4,6Å. La proyección de la estructura TON se muestra en la siguiente figura, La siguiente figura muestra este tipo de estructura, representado dos canales de anillo de 10 miembros por celda unidad ^[11].

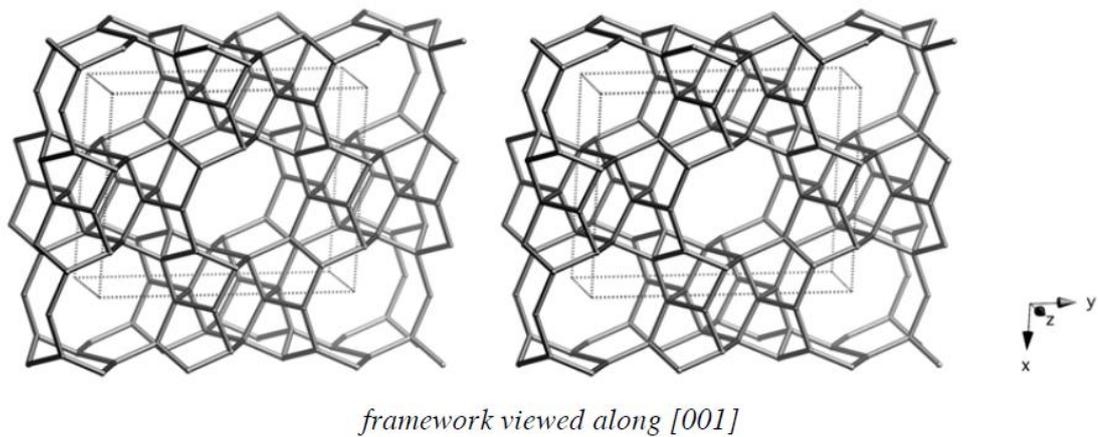


Figura 4: Estructura TON de la zeolita ZSM-22 ^[5].

La apertura de anillo de 10 miembros de este tipo de estructura tiene las siguientes dimensiones que se pueden ver en la figura 5.

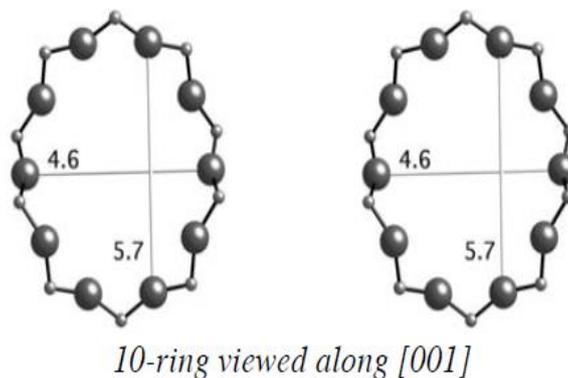


Figura 5: Apertura de anillo de la zeolita ZSM-22 ^[5].

Para la creación de porosidad secundaria y poder obtener zeolitas jerarquizadas, descritas anteriormente, se desarrolló un método que consiste en someter a la zeolita a un tratamiento con una disolución básica en la que el silicio se extrae preferentemente a la disolución mientras que el Al permanece en el sólido. Se trata de la desilicación, los mesoporos producidos están interconectados y son accesibles desde la superficie externa del cristal de zeolita ^[12].

Según la relación molar de Si/Al hay que establecer las condiciones necesarias de concentración en el tratamiento alcalino, temperatura y duración del tratamiento para obtener un balance óptimo de mesoporosidad y acidez de Brönsted ^[13].

A menores relaciones molares Si/Al se observa una formación limitada de mesoporos, ya que la alta concentración de átomos de Al previene la extracción de silicio, mientras que a mayores relaciones molares Si/Al se observa una extracción de sílice descontrolada produciendo la formación de poros grandes (figura 5).

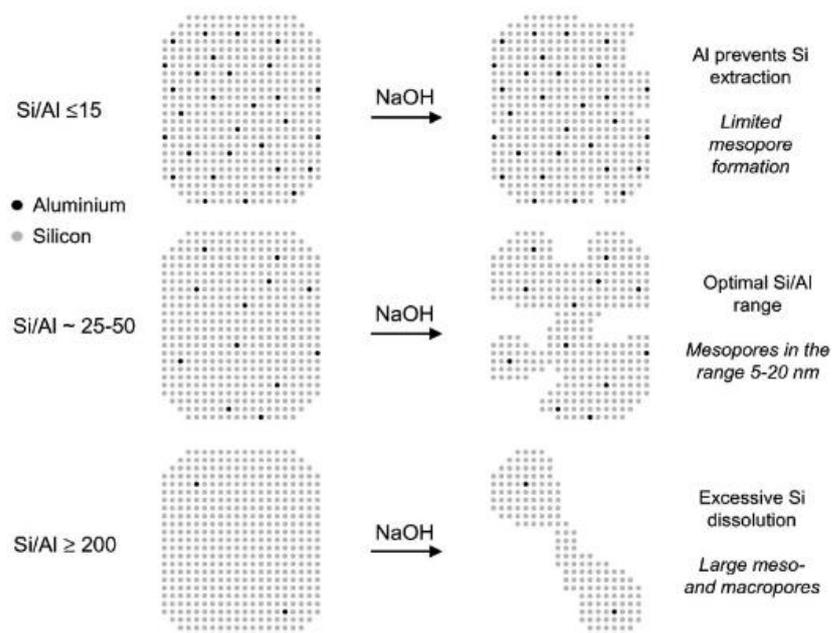


Figura 6: Esquema de la influencia del contenido en Al en el tratamiento de desilicación mediante tratamiento con NaOH ^[14].

Durante el tratamiento alcalino, también se produce la disolución de parte del Al de la zeolita, quedando tras el proceso una fase amorfa fuera de la estructura, la cual bloquea parcialmente los poros de la estructura zeolítica, por ello un lavado ácido

posterior a la etapa básica, elimina los restos de alúmina y desbloquea la microporosidad ^[15].

1.3- Catálisis heterogénea

La catálisis es el proceso químico de aumentar la velocidad de reacción por la acción de un catalizador, que no afecta a la composición de equilibrio termodinámico después de la terminación de la reacción. Un catalizador no se consume en la reacción y puede usarse para sucesivos ciclos catalíticos ^[16].

Hoy en día, la catálisis está involucrada en aproximadamente 90% de los procesos químicos actuales. Además, la catálisis ha ganado importancia debido a la reciente preocupación de la sociedad sobre los impactos de la industria en el medio ambiente. El objetivo final del uso de catalizadores es reducir las inversiones de proceso y los costos de operación y aumentar la selectividad al producto deseado con menos subproductos ^[17].

Podemos distinguir entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea, en la primera de ellas tanto catalizador como reactivos están en la misma fase y en la heterogénea no es así, el catalizador está en diferente fase que los reactivos.

En la siguiente tabla, podemos ver enfrentadas las características más representativas de cada una de las catálisis que tenemos:

CATÁLISIS HOMOGÉNEA	CATÁLISIS HETEROGÉNEA
El catalizador se disuelve en el medio de reacción	Están en diferentes fases el catalizador y los reactivos
Dificultad de separación del catalizador de los productos de reacción	Fácil separación del catalizador de los productos de reacción
Mejor control de temperatura	Menor control de temperatura
Posible corrosión de las líneas	No corrosión
Hay que tratar las aguas residuales	No hay que tratar las aguas residuales
Hay que purificar los productos	No es necesaria la purificación de productos

Tabla 1: Catálisis homogénea vs catálisis heterogénea

Centrándonos ahora en la catálisis heterogénea que es la que en este trabajo se usa, tenemos las siguientes etapas, representadas en la figura 6:

1. Transporte de reactivos hasta desde el fluido a la superficie externa del catalizador.
2. Difusión de los reactivos desde la boca del poro a la vecindad de la superficie catalítica.

3. Adsorción de los reactivos sobre el catalizador
4. Reacción sobre la superficie catalítica
5. Desorción de los productos de reacción
6. Difusión de los productos desde el interior de los poros a la superficie externa.
7. Transporte de los productos hacia el seno del gas

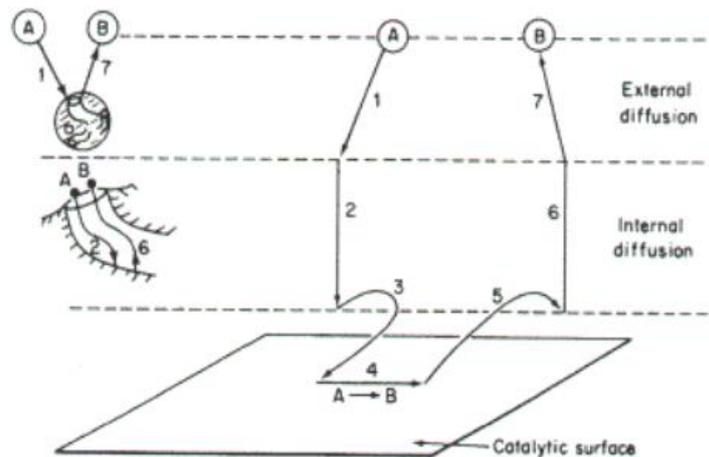


Figura 7: Etapas en una reacción heterogénea [6].

1.3.1- Craqueo catalítico

El craqueo catalítico es uno de los procesos de la destilería más importante y más ampliamente utilizado para la conversión de cortes pesados, en naftas de mayor valor agregado y productos de bajo peso molecular (como gases).

El objetivo principal del craqueo es transformar esos cortes pesados (que puede ser un crudo reducido o un gas oil pesado) en otros más livianos, como C3, C4 y C5, en especial la producción de olefinas ligeras (C3 y C4) es muy demandada por la industria petroquímica.

Originalmente el craqueo se realizaba térmicamente (es decir, sin la utilización de catalizadores), pero los procesos catalíticos han desplazado casi completamente al térmico, debido a que se trabaja a presiones menores (en el craqueo térmico la presión de trabajo era alrededor de 20 kg/cm², mientras que en el catalítico es entre 1 y 1,5 kg/cm²), además se produce más nafta (que es la mayor demanda del mercado) con un mayor octanaje y menos aceites pesados y gases no saturados.

Efetivamente, solo el “steam cracking” se sigue usando como proceso térmico para la producción de olefinas C2 y C3.

El proceso de craqueo catalítico tiene un impacto fundamental en la economía de la refinería. Las olefinas ligeras producidas mediante este proceso son la base para las unidades de alquilación y esterificación como se muestra en la figura 7.

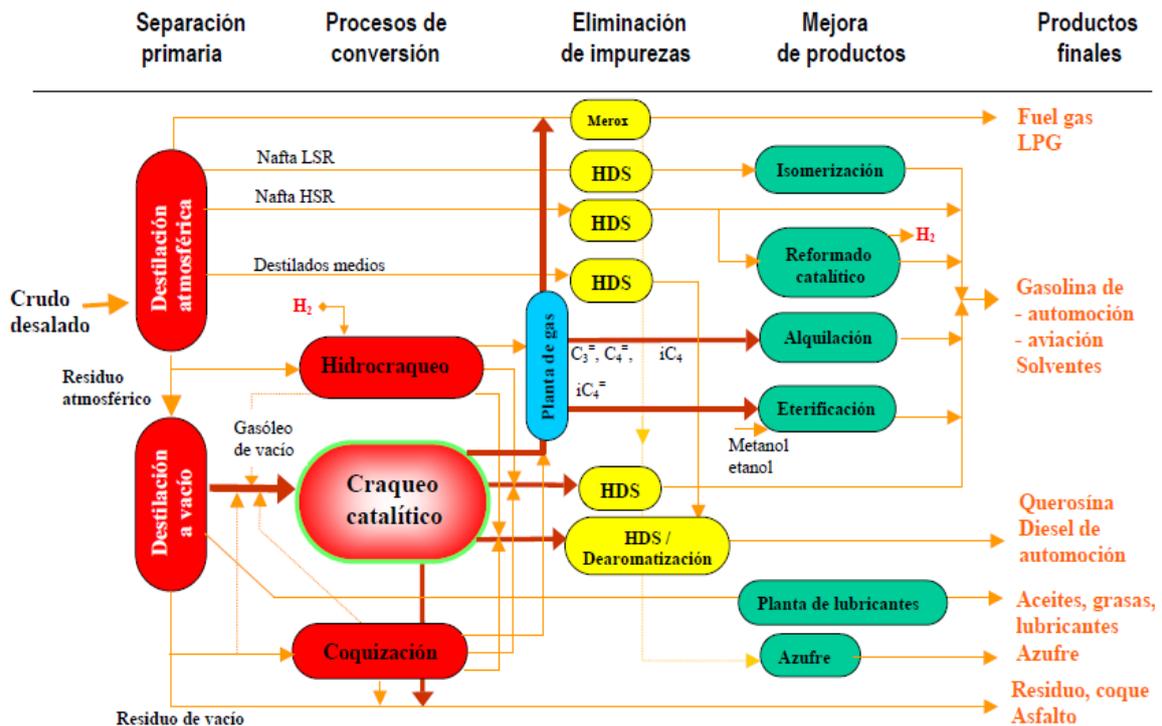


Figura 8: Esquema de refinación-refinería compleja ^[18].

Además, el proceso de FCC es el principal contribuidor a la producción de gasolina de automoción, ya que, sumando los productos de alquilación y eterificación a la gasolina producida directamente, este proceso genera entre 40 y 50 % de la gasolina total producida en la refinería ^[18].

El proceso de alquilación permite obtener gasolina de alta calidad a partir de olefinas C3 y C4 e isobutano. Suele acompañar al proceso de craqueo catalítico ya que este último produce las olefinas C3 y C4 y el isobutano necesarios para el proceso.

1.3.1.1- Craqueo catalítico de moléculas modelo: n-decano y 1,3,5-triisopropilbenceno

Dadas las dificultades que implica el uso de alimentaciones complejas como el gasoil de vacío (VGO), ya que presenta una elevada viscosidad, ocasiona problemas en el balance de materia o en el modo de inyección, por eso en experimentos de laboratorio suele recurrirse a alimentaciones de menor complejidad, incluso a reactivos puros.

En estudios de craqueo catalítico es muy extendido el uso de reactivos modelo como lo son el n-decano, una molécula lineal, y el 1, 3, 5-triisopropilbenceno, molécula más voluminosa que el n-decano. El uso de estos reactivos permite simplificar los estudios de laboratorio en términos de análisis e identificación de productos de reacción. De acuerdo con la estructura o propiedades particulares que tenga un reactivo modelo dado, se espera que éste sea representativo de diferentes aspectos de alimentaciones industriales de características diversas ^[19].

El n- decano es una parafina lineal que ha sido utilizada como reactivo modelo en el estudio de diferentes aspectos de FCC, se considera representativo de parafinas en la fracción de gasolina y dado que es comercialmente asequible, se puede utilizar para agilizar la etapa de análisis de actividad de diferentes catalizadores, para luego diseñar experimentos de conversión de alimentaciones más complejas.

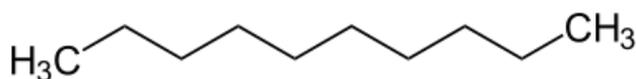


Figura 9: Molécula de n-decano

Debido a su tamaño molecular, es accesible a todos los microporos de las zeolitas, por lo tanto, se ha utilizado para evaluar la influencia de los centros ácidos del cristal de las zeolitas ^[20].

El 1, 3, 5-triisopropilbenceno (TIPB), cuyas moléculas tienen un diámetro cinético de 9,5Å, ha sido utilizado como compuesto modelo en el estudio de fenómenos de difusión-reacción en catalizadores de FCC. Una de las características más atractivas de este reactivo es que su mecanismo de reacción sobre catalizadores ácidos es relativamente sencillo, ya que consiste en craqueos secuenciales de las cadenas alquílicas laterales al anillo aromático, permaneciendo este último esencialmente inalterado. Con este

tamaño cinético, no podrá acceder a la mayoría de los microporos de las zeolitas y solo interactuará con los centros ácidos de la superficie externa del cristal.

En este sentido, el TIPB resulta adecuado para evaluar la performance de catalizadores en los que se ha introducido mesoporosidad sobre el componente zeolítico, ya que se espera que los nuevos mesoporos generados mejoren el transporte difusivo hacia los sitios ácidos, incrementándose así la actividad observable del catalizador en el craqueo de este reactivo voluminoso ^[21].

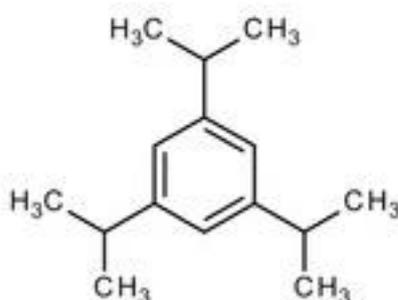


Figura 10: 1, 3, 5-triisopropilbenceno

1.3.1.2- Craqueo catalítico de olefinas

El contenido de olefinas lineales en naftas de FCC está por encima del 30% en esta fracción, por ello la búsqueda de procesos industriales para aumentar el valor de estas olefinas ha atraído recientemente un gran interés. Específicamente, la transformación de olefinas terminales y lineales, en olefinas internas y ramificadas es, sin duda, ventajosa para su uso en gasolinas reformuladas y como productos químicos intermedios. Estas últimas olefinas de gran interés, como el isopenteno, se pueden utilizar para la producción de éteres incrementando el número de octanaje.

Además, las olefinas C5, C6, C7, son representativas del producto primario del craqueo del VGO. El estudio del craqueo de olefinas en zeolitas de poro medio permite evaluar el papel de los aditivos del catalizador de FCC para maximizar la producción de propileno a partir del craqueo de los precursores primarios de olefinas C5-C7. En la actualidad, el aditivo comercial del catalizador de FCC es la zeolita ZSM-5 con un sistema de poro tridimensional de 10MR. La zeolita ZSM-5 también puede producir aromatización y otras reacciones de transferencia de hidrógeno, que limitan el máximo

rendimiento a propileno. Las zeolitas 10MR monodimensionales se presentan como alternativa ya que pueden limitar estas reacciones de transferencia de hidrógeno, que saturarán las olefinas y permitirán mejorar la difusión mediante el aumento de la superficie externa, aumentando el máximo rendimiento a propileno [22].

Entonces, dependiendo del tipo de catalizador, como ya hemos comentado, las olefinas pueden sufrir diferentes reacciones, como hidrogenación, craqueo, oligomerización... nosotros nos centraremos en el craqueo, por el tipo de catalizador que usaremos, una zeolita monodimensional de 10R, y las condiciones de reacción que procederemos a aplicar.

CAPÍTULO 2- Objetivos

El interés por nuevas zeolitas con estructura de poro jerarquizada, es decir, cristales de zeolita que contienen simultáneamente mesoporos y microporos interconectados, lleva consigo el desarrollo de nuevas técnicas post-síntesis para generar mesoporosidad.

El objetivo principal entonces de este trabajo es hacer uso de una de esas técnicas, denominada desilicación. Esta, se llevará a cabo sobre la zeolita ZSM-22, una zeolita monodimensional con canales formados por anillos de 10 miembros. La someteremos a diferentes condiciones post-síntesis para generar esa mesoporosidad que buscamos. En este estudio iremos variando los diferentes parámetros que influyen en este tratamiento, como son la concentración de la disolución básica y la temperatura a la que realizamos la desilicación, para ver su influencia.

Para poder observar estas modificaciones en las zeolitas desilicadas, haremos uso de diferentes técnicas de caracterización, como serán ICP (espectrometría de plasma acoplado inductivamente), para analizar la composición química que determina relación Si/Al y la acidez, espectroscopía infrarroja (IR) de piridina, para cuantificar la acidez Brønsted y de Lewis, y medidas de adsorción de N₂, para conocer el área BET y la distribución de poros en las zeolitas obtenidas. También haremos uso de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para poder observar a nivel morfológico la estructura zeolítica de nuestras muestras.

Finalmente estudiaremos la influencia de la mesoporosidad y de la acidez, en la actividad del craqueo catalítico, reacción que está limitada por difusión en función del tamaño del alimento y por la acidez del catalizador empleado. Para ello utilizaremos como alimento olefinas C5-C6-C7, n-decano y 1,3,5-triisopropilbenceno, muy diferentes en reactividad en función de la fuerza ácida y de su tamaño cinético que afectará a su accesibilidad al sistema de poros de las zeolitas, por lo que podremos observar estas diferencias en las reacciones que llevaremos a cabo.

CAPÍTULO 3- Procedimiento experimental

3.1- Desilicación zeolita ZSM-22

La desilicación de zeolitas en un procedimiento post-sintético bien conocido para obtener mesoporos o materiales jerarquizados.

Este procedimiento consiste en someter al material de partida a un tratamiento alcalino, generalmente NaOH, generando una disolución parcial de la estructura de la zeolita, debido a la extracción de silicio y consecuentemente conduciendo a la formación de mesoporos ^[23].

En la primera parte de este trabajo se prepararon materiales jerarquizados mediante desilicación y posterior tratamiento ácido a partir de una zeolita comercial. Esta zeolita comercial ACS Material Mesoporous Silica Molecular Sieve ZSM-22 con relación Si/Al=32, se trató con diferentes condiciones en los tratamientos básicos que se pueden observar en la tabla 1. Tras su desilicación se sometieron a un tratamiento ácido con oxálico para eliminar las partes amorfas que hubieran podido quedar ^[24].

Partimos de la zeolita comercial en su forma amónica, la cual pondremos en contacto con la disolución de sosa que vayamos a utilizar, previamente calentada a la temperatura deseada en cada tratamiento, bajo agitación vigorosa durante 30 minutos, cada una de las muestras a preparar. El ratio líquido-sólido utilizado fue 33 en peso. Después el sólido es separado por filtración y lavado con agua desionizada hasta bajar el pH de las aguas de filtrado a un valor de 7. Posteriormente se introduce el sólido en estufa durante toda una noche a 100°C ^[25].

La zeolita desilicada en su forma sódica es tratada entonces con una solución de ácido oxálico 0.8M durante dos horas y a 70°C, para la desaluminización externa de la superficie. La zeolita desaluminizada es separada por filtración, lavándola con agua desionizada y finalmente calcinada a 375°C durante tres horas.

Las diferentes muestras desilicadas se designaron con la nomenclatura que aparece en la tabla 1, con sus tratamientos aplicados. Se varió la concentración del tratamiento alcalino, así como también la temperatura a la que se realizó este tratamiento.

MUESTRA ^a	TRATAMIENTO C_{NaOH}	T(°C)	t(min)
ZSM22_0.2-65-30-ox	0.2	65	30
ZSM22_0.2-85-30-ox	0.2	85	30
ZSM22_0.5-85-30-ox	0.5	85	30

Tabla 2: Sumario de las condiciones aplicadas de desilicación en este trabajo

^aNomenclatura: *M-T-t-H*

M: concentración de sosa utilizada para la desilicación

T: temperatura del tratamiento básico en °C

t: duración en minutos del tratamiento

H: ácido utilizado en la desilicación

3.2- Técnicas de caracterización

3.2.1-Difracción de rayos X

Con la difracción de rayos X (DRX) determinaremos la cristalinidad de nuestros sólidos y podremos identificar las fases cristalinas, ya que cada sólido presenta un difractograma característico de rayos X.

Esta técnica se basa en la difracción de rayos X por los planos del retículo cristalino de la muestra siguiendo la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Las medidas de las muestras en polvo se realizaron en un difractómetro CUBIX PRO PANalytical y sus espectros se analizaron con el programa "X'Pert HighScore Plus" correspondiente a la misma casa comercial que el difractómetro.

3.2.2- Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente

Para determinar la composición química de las muestras y la relación Si/Al, se utilizó un espectrómetro de emisión de plasma acoplado Varian 715-ES.

Las muestras previamente calcinadas se disgregaron cada una de ellas con una mezcla de ácidos de 1HF: 1 HNO₃: 3 HCl concentrados, llevándolas a 50 mL de disolución. Después de la disgregación se determinó la composición en el espectrofotómetro Varian.

3.2.3- Espectroscopía infrarroja

Usando esta técnica podemos obtener información de las zeolitas acerca de su estructura como de su fortaleza ácida.

Para poder realizar un buen estudio de ellas, se introduce una molécula sonda en la zeolita, en este caso usaremos piridina, que interacciona con los centros ácidos de Brönsted y de Lewis.

Las distintas muestras se evacuaron a 400°C y a vacío durante una noche, y a continuación se introdujo piridina en el sistema a 35°C. Seguidamente se procede a la desorción de piridina, registrándose los espectros a temperaturas crecientes (150°C,

250°C y 350°C), manteniéndose el calentamiento a cada temperatura por espacio de 1 hora.

El equipo espectrofotométrico de infrarrojo utilizado para determinar la acidez y la basicidad, es un THERMO Nicolet Is10.

En los espectros nos centraremos en dos zonas de este, la primera de ellas corresponde al rango de frecuencias 1350-1750 cm^{-1} y la segunda de ellas correspondería a las frecuencias entre 3200-3900 cm^{-1} .

En la primera zona (1350-1750 cm^{-1}) es donde se pueden observar las propiedades ácidas del material, la piridina interacciona fuertemente con los centros Brönsted dando la especie piridinio y mostrando una banda de adsorción a 1545 cm^{-1} . En el caso de los centros Lewis, la piridina interacciona de una manera más débil, aun así, la banda puede llegar a ser incluso más intensa que en los Brönsted. Esta última banda se puede apreciar alrededor de los 1450 cm^{-1} .

En la segunda zona (3200-3900 cm^{-1}) se nos muestran las propiedades texturales del material por las vibraciones de los OH. Aproximadamente a 3500 cm^{-1} aparecen los silanoles involucrados en enlaces hidrogeno con otros silanoles u oxígenos de la red.

Entre 3500-3650 cm^{-1} encontramos la banda asignada a grupos OH asociados a aluminio en posiciones de red llamados hidroxilos puente. Poseen un carácter ácido fuerte y son los centros ácidos Brönsted de las zeolitas. A 3660-3670 cm^{-1} aparecen aquellos grupos OH correspondientes a especies de aluminio extrarreticular o sílice amorfa. Por ultimo observamos las vibraciones de los grupos OH asociados a silanoles externos o superficiales, aparecen entre 3700-3745 cm^{-1} y presentan un carácter ácido muy débil [26].

3.2.4- Isotermas de adsorción de N₂

La adsorción de gases es una herramienta bien establecida para la caracterización textural de sólidos porosos y polvos finos [27].

Utilizando un analizador Micromeritics ASAP 2420, determinaremos las propiedades texturales, como el área específica, el volumen y la distribución de tamaño de poro de nuestros materiales, por adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Este estudio de adsorción-desorción de nitrógeno se lleva a cabo sobre las muestras calcinadas a 375°C, previamente pastilladas y tamizadas para obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0.2-0.4 mm, pretratamiento a 275°C y vacío durante doce horas, dejándolas enfriar posteriormente a temperatura ambiente para determinar el peso exacto de muestra sobre el que se realizará la adsorción de N₂.

Con esta herramienta de caracterización podemos determinar las isotermas de adsorción de un sólido, que se define como la relación general entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido, a temperatura constante como función de la presión del gas. También puede definirse como la relación en equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido y la presión del gas a temperatura constante.

Según el tipo de sólido que estemos caracterizando tendremos un tipo de isoterma u otro, hay seis tipos de isotermas según el fenómeno de fisisorción. Estos tipos se pueden ver en la figura 11.

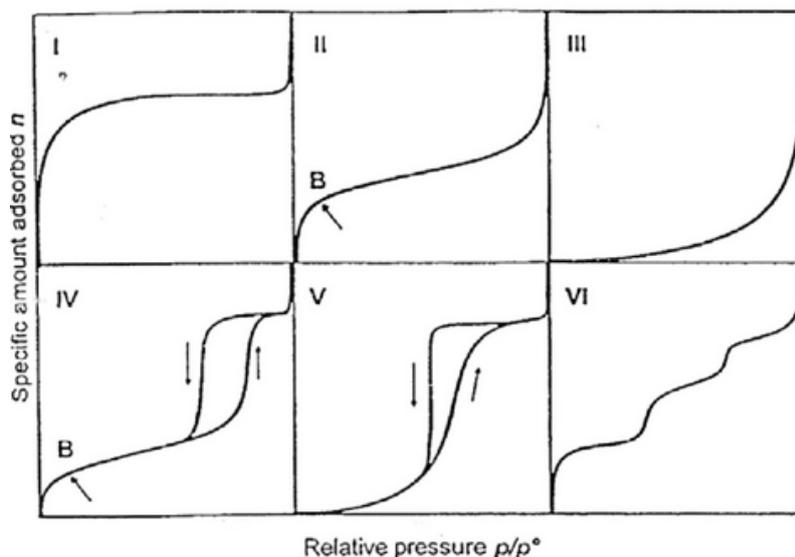


Figura 11: Tipos de isotermas de adsorción [28].

La isoterma tipo I describe convenientemente las isotermas de sólidos microporosos y las isotermas en proceso de quimisorción. Las de tipo II, definen las isotermas de sólidos polares no microporosos, y las de tipo IV es parecida a la de tipo II, pero la

adsorción es muy brusca a alta presión (condensación capilar en mesoporo) y corresponde con sólidos mesoporosos. Estas tres isothermas presentan una fuerte interacción superficie-adsorbato [28]. La isoterma tipo III es característica de sólidos no porosos hidrófobos presentando una fuerte interacción entre moléculas de adsorbato (agua sobre carbón hidrofóbo). La de tipo V corresponde a sólidos mesoporosos hidrófobos, parecida a tipo III, pero la adsorción es muy brusca a alta presión (condensación capilar en mesoporo). La de tipo VI, se define como isoterma escalonada (es la menos común de todas), se asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato.

La determinación de la superficie específica se ha realizado utilizando la ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET), que se calcula a partir del volumen de gas adsorbido hasta formar la monocapa, según:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{W} \left(\frac{N_0 \sigma}{v_m} \right) \quad (2)$$

donde:

V_m es el volumen de gas (cm^3 , a presión y temperatura estándar (PTE, 25 °C y 1 atm)) requerido para formar la monocapa

N_0 es el número de Avogadro = 6,022.1023 moléculas/mol

σ es la superficie proyectada de una molécula de adsorbato; para el caso del N_2 adsorbido a -196 °C es 16,2 Å²

v_m es el volumen molar de un gas ideal (a 25 °C y 1 atm) = 22414 cm^3/mol

W es la masa de la muestra (g)

Esta propuesta se basa en dos hipótesis principales: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa, y las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, por lo que es aplicable solo a presiones relativas muy bajas.

La representación gráfica de los datos de adsorción experimentales ($P/V(P-P_0)$ frente a P/P_0), permite obtener el volumen de gas necesario para completar la monocapa, V_m , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. En el rango de presiones relativas donde se cumple la linealidad suele ser $0,05 < P/P_0 < 0,35$, y la expresión linealizada adopta la forma:

$$\frac{P/P_0}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} P/P_0 \quad (3)$$

donde:

P/P_0 es la presión relativa del adsorbato (adimensional)

V es el volumen de gas (cm^3 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm) adsorbido hasta la presión relativa P/P_0 .

C es un parámetro de interacción adsorbato-adsorbente relacionado con la energía neta de adsorción (adimensional)

El volumen de microporos y la superficie de mesoporos, se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, utilizando el procedimiento desarrollado por Boer conocido como "t-plot", que consiste en la aplicación de un modelo estadístico que considera el cubrimiento uniforme de un material en el que cada capa comienza a llenarse una vez que se ha cubierto completamente la anterior.

La representación gráfica del volumen de gas (a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm) adsorbido por unidad de masa del sólido V/W (cm^3/g) hasta la presión relativa P/P_0 versus el espesor estadístico t (Å), a la misma presión relativa, presenta un comportamiento lineal en un rango aproximado de $5.5\text{ Å} < t < 8.5\text{ Å}$. A partir de la pendiente y la ordenada al origen de esa línea recta se obtienen la superficie de mesoporos meso S (m^2/g) y el volumen de microporos micro V (cm^3/g) respectivamente, luego de haber efectuado las correcciones correspondientes para mantener la consistencia de las unidades utilizadas.

$$\frac{V}{W} = \left(S_{meso} \frac{\rho_{N_2\text{ liq}}}{\rho_{N_2\text{ gas}}} 10000 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2\text{Å}} \right) t + \left(V_{micro} \frac{\rho_{N_2\text{ liq}}}{\rho_{N_2\text{ gas}}} \right) \quad (4)$$

donde:

t (Å) es el espesor estadístico que tendría una capa de adsorbato adsorbida hasta la presión relativa P/P_0 , a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ sobre un sólido no poroso, calculado a partir de la ecuación propuesta por Boer como:

$$t = \left(\frac{13.99\text{Å}^2}{\log(P_0/P) + 0.034} \right)^{1/2} \quad (5)$$

3.2.5- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerados colisionan con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forma, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si esta es amorfa o cristalina.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra, es necesario que esta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor, ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra, mejor calidad de imágenes se puede obtener.

Las muestras se prepararon sobre una rejilla especial de cobre con una capa de carbono como soporte. Para ello se disgregó una pequeña cantidad de zeolita en un vial con isopropanol y se sometió a ultrasonidos para que la muestra estuviera dispersa. Posteriormente se depositó una gota sobre la rejilla y esperamos a que se evaporara. Finalmente se introdujo en el equipo, un Philips CM10, para su medida ^[29].



Figura 12: Microscopio electrónico de transmisión [29].

3.3- Reactor MAT (micro activity test)

Los experimentos de craqueo son llevados a cabo en un reactor MAT (micro activity test), diseñado por el Instituto de Tecnología Química, que permite llevar a cabo hasta seis ciclos consecutivos de activación-reacción-stripping-regeneración de forma automática. Es posible variar temperatura (T) y tiempo de reacción (TOS) en cada experimento, y la única constante es la masa de catalizador ^[30].

La zona de reacción y el sistema de recogida de líquidos están diseñados según la norma ASTM D3907.

Se llevarán experimentos a distintas relaciones catalizador/carga de gasoil (catoril), manteniendo constante la cantidad de catalizador, temperatura de reacción y tiempo de reacción, con el fin de variar la conversión de un experimento a otro.

Las zeolitas que se usarán en reacción, están previamente pastilladas y tamizadas a un tamaño de partícula de 0.2-0.4mm son utilizadas para llevar a cabo la reacción.

La unidad consta de un reactor que puede ser de vidrio, cuarzo, acero, material cerámico y en general cualquier material que permita trabajar a una temperatura superior a 400°C. La alimentación se realiza por medio de una bomba de alimentación continua que es regulada y controlada por una unidad central de control. Una jeringuilla situada en la bomba, y que puede estar calefactada, permite la introducción de la alimentación al reactor. La introducción de la alimentación al reactor se lleva a cabo por un sistema de inyección del tipo "on colum" y que consta de un percutor con una aguja, que entra y sale del reactor de acuerdo con los tiempos señalados por la unidad de control.

La alimentación se evapora en la parte superior del reactor al pasar a través de un cilindro de acero inoxidable, cuarzo o cerámica, que está perforado en su centro para dejar pasar la alimentación. Varios termopares situados a lo largo del reactor miden y controlan la temperatura del mismo, y en especial en la zona en que se encuentra el lecho catalítico.

En primer lugar, se programará el sistema fijando las diferentes condiciones de reacción que deseemos. Posteriormente, una vez programado, el sistema aumenta la temperatura hasta la de reacción en flujo continuo de nitrógeno (N₂) con un caudal de 100 ml/min, y se mantiene durante 30 minutos a modo de purga del catalizador y de estabilización de la temperatura del sistema. Después, tras un cebado de la jeringuilla en la cual se encuentra el alimento deseado, se alimenta al reactor al caudal deseado mediante una bomba perfusora. Una vez finalizada la reacción, que durará según el

TOS fijado, se pasa a una etapa de “stripping” durante la cual el flujo de N_2 a 30 ml/min arrastra los hidrocarburos absorbidos en el catalizador y se recogen los productos líquidos en un recogemuestras, los cuales se encuentran en un sistema isoterma controlado por la unidad de control y que permite mantener los recogemuestras a una temperatura comprendida entre $-5^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$ para evitar su evaporación, y los productos gaseosos (no condensables) se acumulan en una bureta de gases de volumen conocido. Tras el “stripping” el catalizador es regenerado en flujo de aire a 100 ml/min a $540^{\circ}C$ durante tres horas. La corriente con los productos de combustión, pasan por un lecho catalítico de CuO , en el cual se produce la oxidación completa de CO a CO_2 y H_2O , y el CO_2 se cuantifica mediante una celda de infrarrojo, permitiendo conocer así la relación de H/C del coque del catalizador ^[31].

El análisis de los productos obtenidos (líquidos, gases y coque) son analizados de la siguiente manera:

GASES: se analizan automáticamente por desplazamiento desde la bureta, y es controlado por la unidad de control mediante la inyección de los mismos en un cromatógrafo de gases conectado en línea, Rapid Refinery Gas Analyzer (RRGA), modelo Brucker 450-GC, y equipado con dos canales de gases permanentes y un canal de hidrocarburos. El canal de gases permanentes usa detector de conductividad térmica (TCD) para cuantificar hidrógeno y nitrógeno, con Ar y He como gas portador respectivamente, previamente separados en una columna tamiz molecular microempaquetada. En el tercer canal, los hidrocarburos se separan en una columna plot alúmina de 50 metros y su concentración relativa se determina mediante un detector de ionización de llama (FID).

LIQUIDOS: tras pesar la cantidad de líquidos recogidos en los recogemuestras, se prepara una muestra para su análisis. Este análisis se lleva a cabo en un GC Varian 3900. Este cromatógrafo está equipado con una columna de tipo TRB PETROL, con 100 metros de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y $0.5\mu m$ de espesor.

COQUE: el CO_2 formado durante la etapa de regeneración se monitoriza y se cuantifica mediante una celda de IR previamente calibrada.



Figura 13: Reactor MAT.

CAPÍTULO 4- Resultados y discusión

4.1- Caracterización textural

Se ha procedido a la caracterización de las muestras utilizadas en este trabajo, usando las técnicas analíticas descritas anteriormente en el capítulo 3.

En este apartado, compararemos las diferentes propiedades de la zeolita de partida, la ZSM22_parent, con las muestras desilicadas que se han llevado a cabo. Las condiciones de desilicación utilizadas son las que se mencionaron en el capítulo 3, tabla 2, designando a cada uno de los tratamientos con un nombre de zeolita característico según las condiciones aplicadas.

Difracción de rayos X

Comenzaremos con la caracterización por rayos X, la figura 14 corresponde con los difractogramas de las zeolitas utilizadas, es decir, la zeolita original ZSM-22 y las tres desilicadas en las diferentes condiciones definidas en el apartado experimental. En ellos podemos ver que se mantiene en todos ellos la cristalinidad, con el mismo patrón de difracción.

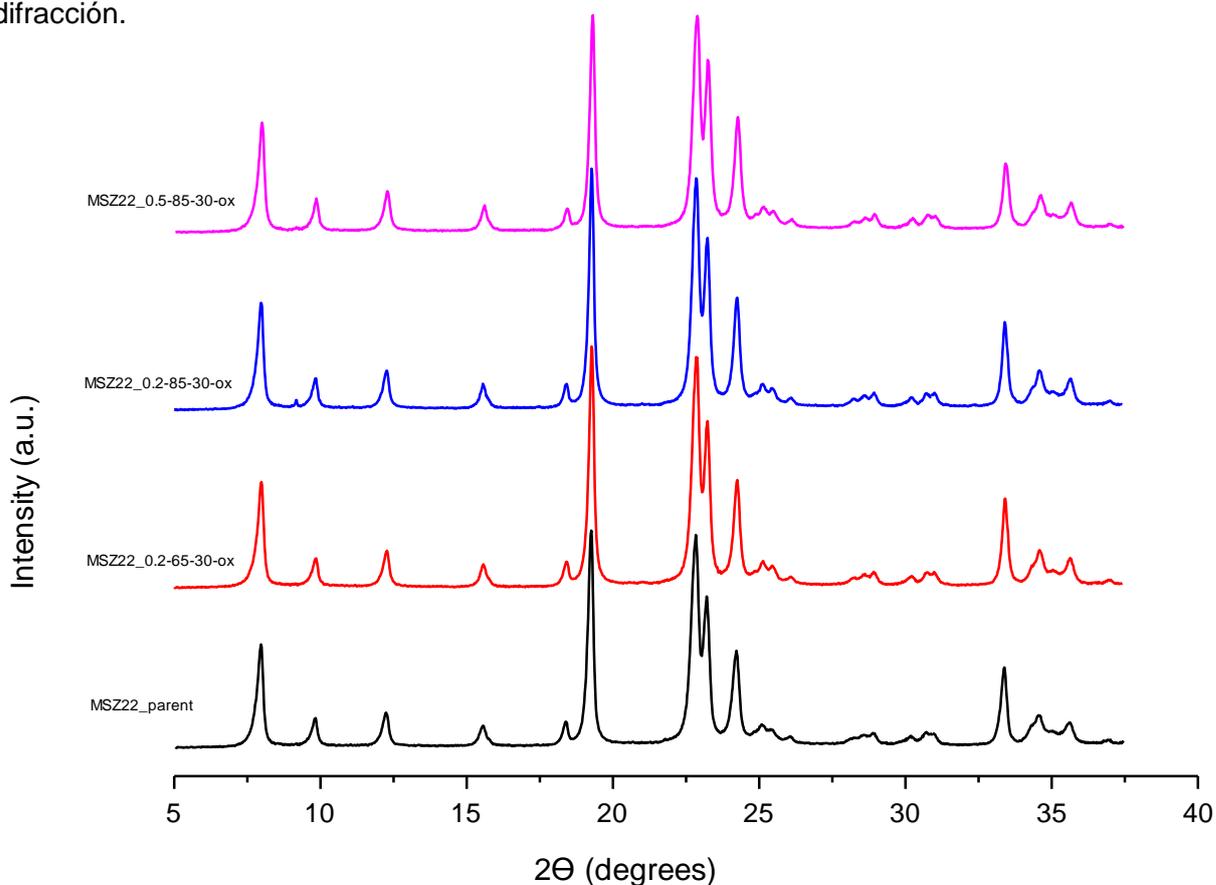


Figura 14: Difractogramas de RX de la zeolita comercial y las desilicadas

A partir de los difractogramas de rayos X mostrados en la figura anterior, podemos calcular el grado de cristalinidad (tabla 3) que presentan nuestras muestras desilicadas, respecto a la zeolita comercial ZSM-22. Este cálculo se realiza con el cociente entre el sumatorio de las áreas de los picos más definidos de nuestra muestra y el sumatorio de las áreas de los picos más definidos de la muestra patrón. El análisis de estos difractogramas, nos confirman la preservación de la estructura de la zeolita tras los tratamientos alcalinos aplicados a la ZSM-22 original. El ligero aumento en la cristalinidad de las zeolitas desilicadas, con respecto a la muestra original puede deberse al lavado ácido al que sometemos a las muestras desilicadas, que elimina la pequeña fase amorfa de alúmina, que no se aprecia en el difractograma de rayos X.

Muestra	Cristalinidad
ZSM22_0.2-65-30-ox	105%
ZSM22_0.2-85-30-ox	103%
ZSM22_0.5-85-30-ox	101%

Tabla 3: Cristalinidad en las muestras desilicadas respecto a la zeolita comercial ZSM22.

Isotermas de adsorción de nitrógeno

El desarrollo de un sistema de mesoporos conduce a una mejora del área superficial del sólido, que en este caso se ha llegado alcanzar el valor de $249 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que en comparación con la zeolita original ZSM-22, como vemos en la tabla 4, ha aumentado considerablemente.

Junto con la mejora en el área superficial, el proceso de desilicación también influye en el volumen de mesoporos como se puede observar en los datos de esta tabla. Para la muestra desilicada con el tratamiento más severo, se puede observar el aumento del volumen de mesoporos, permaneciendo constante el volumen de microporo.

MUESTRA	Si/Al	BET (m^2/g)	V _{microporo} (cm^3/g)	V _{mesoporo} (cm^3/g)
ZSM22_parent	32	222	0.090	0.056
ZSM22_0.2-65-30-ox	34	243	0.096	0.071
ZSM22_0.2-85-30-ox	36	238	0.092	0.077
ZSM22_0.5-85-30-ox	40	249	0.095	0.091

Tabla 4: Propiedades texturales de la zeolita ZSM-22 y las muestras desilicadas

El desarrollo de un sistema de mesoporos también se confirma por los cambios en la forma de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (figura 15). Para la muestra comercial ZSM-22, la isoterma que se presenta es típicamente microporosa, la isoterma representa un tipo I en la clasificación IUPAC con cierta histéresis de mesoporosidad, mientras que para el material con mayor volumen de mesoporo se observa el tipo IV de materiales micro/mesoporosos, mostrándose un ciclo de histéresis más ancho y bien definido. Esta histéresis más amplia se ha relacionado con la presencia de mesoporos en el sistema zeolítico [32].

La presencia de una pequeña cantidad de área de superficie de mesoporos en la muestra original resulta de la porosidad intercrystalina de la zeolita, que deberían asignarse al espacio que hay entre los cristales agregados [20].

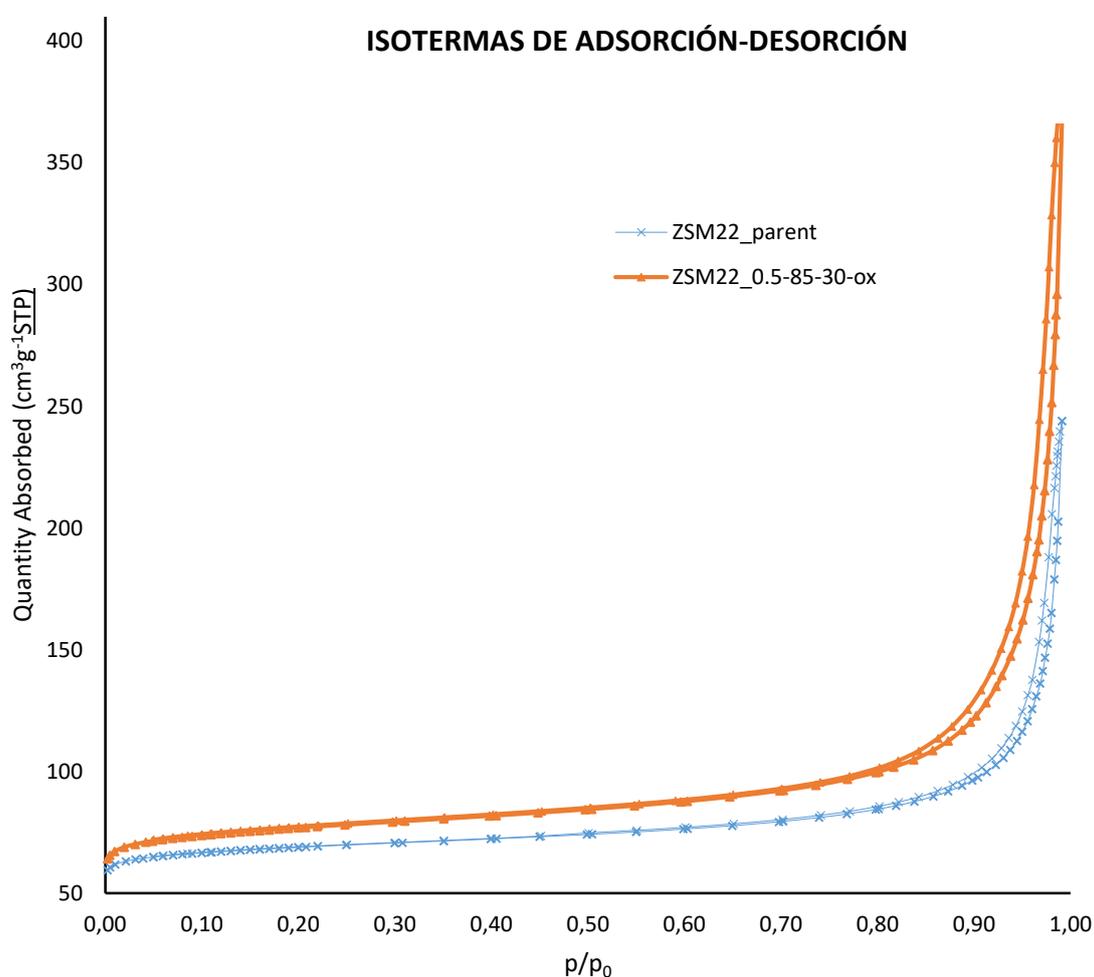


Figura 15: Isothermas de adsorción-desorción de la zeolita ZSM-22 y ZSM-22_0.5-85-30-ox.

Infrarrojo de piridina y espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente

Usando estas dos técnicas analíticas, podemos llevar a cabo el cálculo tanto de la relación Si/Al ratio, como la cantidad de sitios ácidos de Lewis y sitios básicos de Brönsted para poder comparar las características que presentan las zeolitas tras la desilicación y así podremos comprender el efecto del tratamiento en la reacción catalizada.

Los espectros FT-IR de las zeolitas, tanto de la original como de las desilicadas a diferentes condiciones, activadas a 400 ° C, se muestran en la figura 16. Se pueden distinguir dos zonas bien diferenciadas en la región de estiramiento OH para las muestras: una banda asimétrica a 3700-3745 cm⁻¹ y una banda más ancha centrada a 3600 cm⁻¹.

La primera banda, la asimétrica, se asociada con los silanoles aislados, esta banda exhibe una cola en el lado de baja frecuencia, que indica la existencia de grupos silanol en diferentes entornos en el marco de zeolita.

Los estudios espectroscópicos previos, concluyen que la banda de absorción a 3745 cm⁻¹ puede asignarse a silanoles aislados ubicados en la superficie externa de la zeolita, mientras que las bandas de frecuencia más bajas a 3700-3735 cm⁻¹ están asociadas con grupos silanol ubicados dentro de los microporos.

Tras la desilicación la banda de silanol a 3745 cm⁻¹ se va incrementando ligeramente conforme va aumentando también el tratamiento alcalino, mientras que la banda a 3600 cm⁻¹ disminuye ligeramente. Una tendencia que conlleva la desilicación es a la reducción de sitios fuertes de Brönsted y formación paralela de sitios débiles. Nuestros resultados para el último material desilicado comparado con la ZSM-22 indican que la concentración de sitios de Brönsted ha disminuido, por el aumento de la relación Si/Al observada por ICP, aunque sí aumenta sustancialmente la concentración de grupos silanol de la superficie externa de la zeolita como se puede observar en el aumento de la banda de estos a 3745 cm⁻¹ [33].

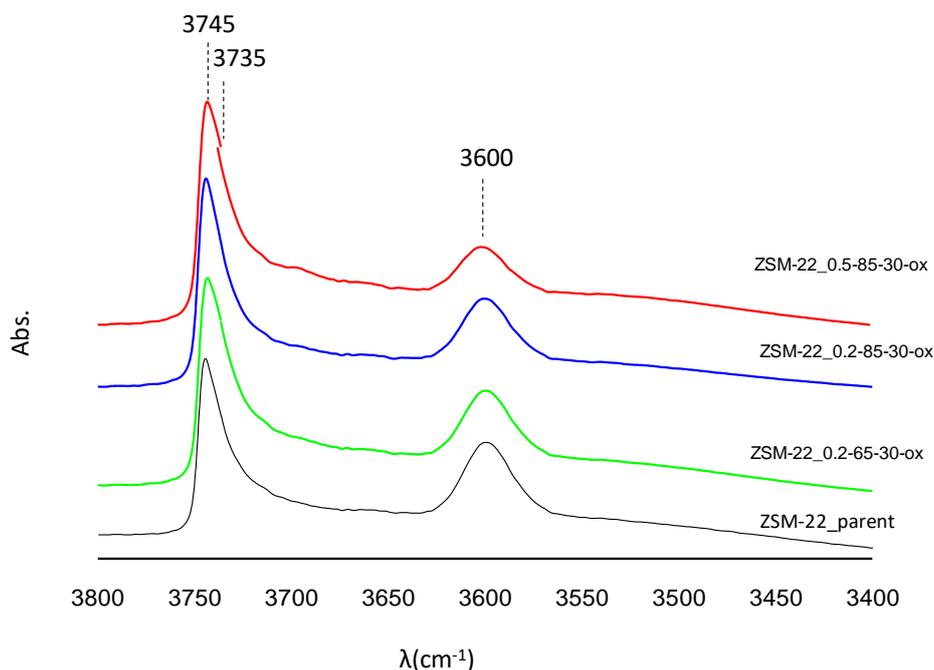


Figura 16: Espectros de IR de la zeolita madre y de las desilicadas activadas a 400°C en la región de hidroxilos.

Tras la caracterización de las muestras con infrarrojo de molécula sonda, en este caso piridina, se pudo hacer el cálculo de la acidez de Brönsted y de Lewis, observando las bandas a las frecuencias de 1545 cm⁻¹ y a 1450 cm⁻¹ respectivamente.

En la tabla 5, se muestran los cálculos sobre la acidez de Brönsted y de Lewis de cada una de las muestras tratadas y de la zeolita de partida [26]. También se muestra la relación Si/Al obtenida a partir del análisis por ICP. En esta tabla, se incluye también la relación Si/Al obtenida para la muestra con el tratamiento básico más severo, antes del tratamiento con ácido oxálico para ver la influencia de cada una de las partes básica y ácida del tratamiento aplicado.

MUESTRA	Py (mmol g ⁻¹) 150°C		Py (mmol g ⁻¹) 250°C		Py (mmol g ⁻¹) 350°C		Si/Al _{ratio}
	B	L	B	L	B	L	
ZSM22_parent	0.344	0.055	0.290	0.041	0.214	0.034	32
ZSM22_0.2-65-30-ox	0.335	0.040	0.282	0.032	0.176	0.024	34
ZSM22_0.2-85-30-ox	0.278	0.035	0.264	0.030	0.159	0.024	36
ZSM22_0.5-65-30	-	-	-	-	-	-	30
ZSM22_0.5-65-30-ox	0.262	0.032	0.222	0.029	0.118	0.023	40

Tabla 5: Propiedades ácidas y relación Si/Al en la muestra original y las muestras desilicadas.

Como se puede observar en esta tabla, conforme el tratamiento de desilicación va siendo más severo van disminuyendo la cantidad de sitios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis, esto se debe al hecho de que al aumentar la relación Si/Al, disminuye la cantidad de sitios ácidos. Los tratamientos alcalinos disminuyen la densidad de sitios de Brønsted, por la destrucción parcial de la estructura de la zeolita a causa de la solubilización de la sílice y la formación de especies de aluminio fuera de la estructura [34].

Respecto a la relación Si/Al, determinada por ICP, nos da poca información respecto a las variaciones que hayan podido sufrir las zeolitas desilicadas, ya que el cambio no es elevado. Antes del tratamiento ácido con oxálico, la relación Si/Al sí que disminuyó, lo que es indicativo de que el tratamiento básico ha sido efectivo para la eliminación selectiva de silicio de la red de la zeolita. Tras el tratamiento con ácido oxálico la relación Si/Al se recupera ya que, tras este lixiviado ácido con oxálico, el aluminio extrarred se eliminan de la zeolita, aumentando los valores de Si/Al de la zeolita original.

La poca variación en estos valores calculados de Si/Al, es indicativo de que los tratamientos no son muy severos para la zeolita y se mantiene la estructura zeolítica inicial, lo que está de acuerdo con la comparación de patrones de difracción de rayos X.

Microscopía electrónica de transmisión

La morfología del cristal de la zeolita ZSM-22 ha sido investigada mediante esta técnica de caracterización.

La figura 17 muestra las imágenes de TEM para la muestra sin desilicar (a) y las muestras tratadas en medio básico en diferentes condiciones (b, c, y d).

La muestra comercial muestra una morfología compleja, donde se puede observar los cristales en forma de varillas, formando aglomerados ^[34].

La severidad del tratamiento de desilicación también se puede obtener por esta técnica. Si comparamos la muestra comercial (a) con la última de ellas, es decir, la tratada con el tratamiento más severo (d) la fragmentación de los cristales es mucho más importante que en el resto de tratamientos. Se presentan en este caso cristales más fragmentados y con más aglomeración que el resto de tratamientos. También se puede ver una deformación en la morfología del cristal de varilla inicial, correspondiente a la formación de los mesoporos y crecimiento del área superficial externa de nuestra muestra desilicada ^[35].

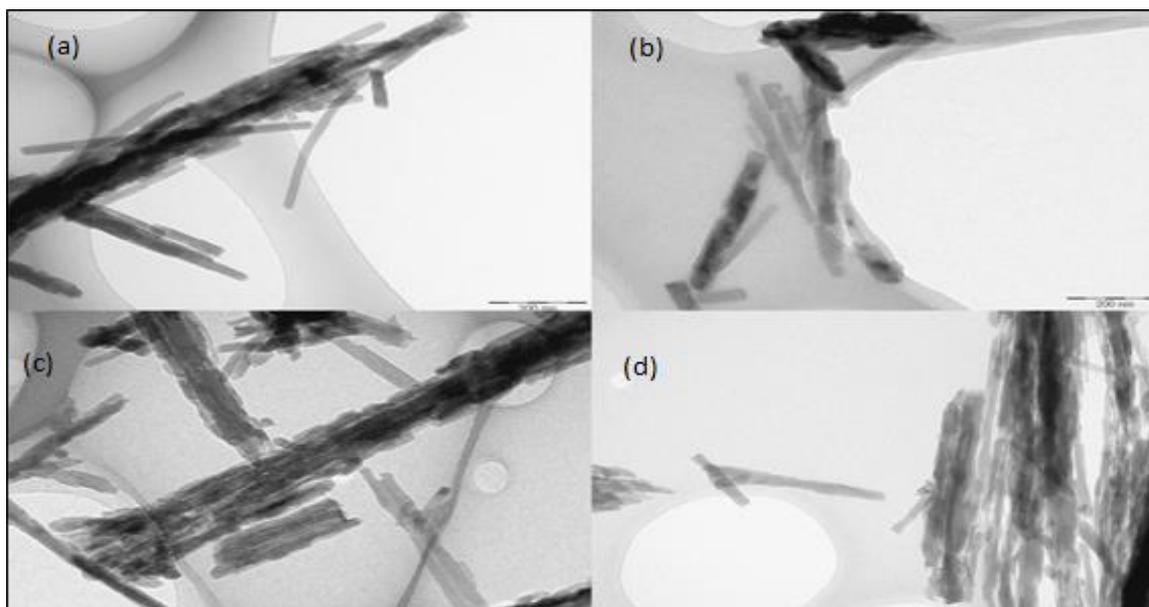


Figura 17: Imágenes TEM para la zeolita ZSM-22 (a); ZSM-22_0.2-65-30-ox (b); ZSM-22_0.2-85-30-ox (c); ZSM-22_0.5-85-30-ox (d). La barra de escala en todas las imágenes es de 200 nm.

4.1- Actividad catalítica

Tras la caracterización de las muestras desilicadas, se procedió a su test como catalizadores en craqueo catalítico. Observando las características que poseían cada una de ellas, se tomó la decisión de probar en reacción la zeolita desilicada con mayor volumen de mesoporo, la ZSM22_0.5-85-30-ox, para compararla con la comercial sin tratamiento desilicador, la ZSM22_parent, para poder observar la influencia de estas características mostradas en caracterización, en su uso como catalizador en craqueo catalítico.

Los resultados de craqueo catalítico se compararon con respecto a los datos de IR de acidez, así como a los parámetros de textura y demás propiedades estudiadas.

4.2.2- n-decano

Para el craqueo con n-decano, el factor decisivo es la densidad y la resistencia de los sitios ácidos del catalizador, ya que, por su forma lineal, puede difundirse a través de todo el sistema de canales microporosos.

Como puede observarse en las conversiones de la figura 18, la zeolita comercial presenta mayor conversión que la muestras desilicada. Esto coincide con los datos obtenidos para los resultados de acidez IR (tabla 5), presentando esta zeolita ZSM-22 comercial más acidez con respecto a la desilicada.

La zeolita desilicada muestra la actividad más baja para este craqueo debido a que tiene menor acidez, lo que concuerda con el hecho de que las zeolitas que poseen la relación Si/Al más alta, proporcionan la actividad más baja en el craqueo de n-parafinas ^[36].

Por lo tanto, la actividad catalítica en el craqueo de n-decano se rige principalmente por la acidez intrínseca de los sitios de Brønsted. En consecuencia, la densidad y la resistencia de los sitios protónicos son factores decisivos para esta reacción ^[37].

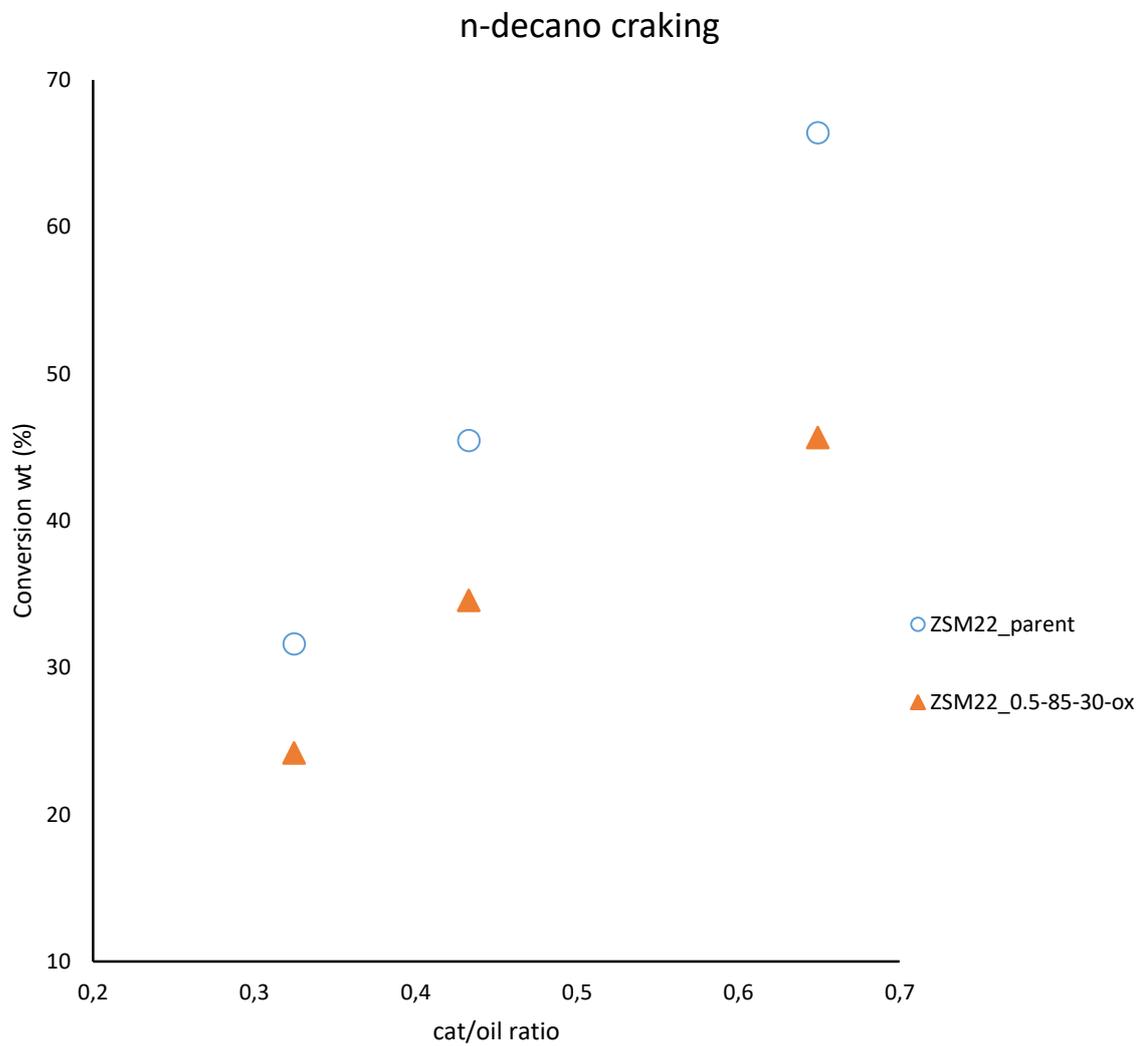


Figura 18: Conversión en el craqueo de n-decano a 500°C y 60 s de reacción para la zeolita madre y la zeolita desilicada seleccionada.

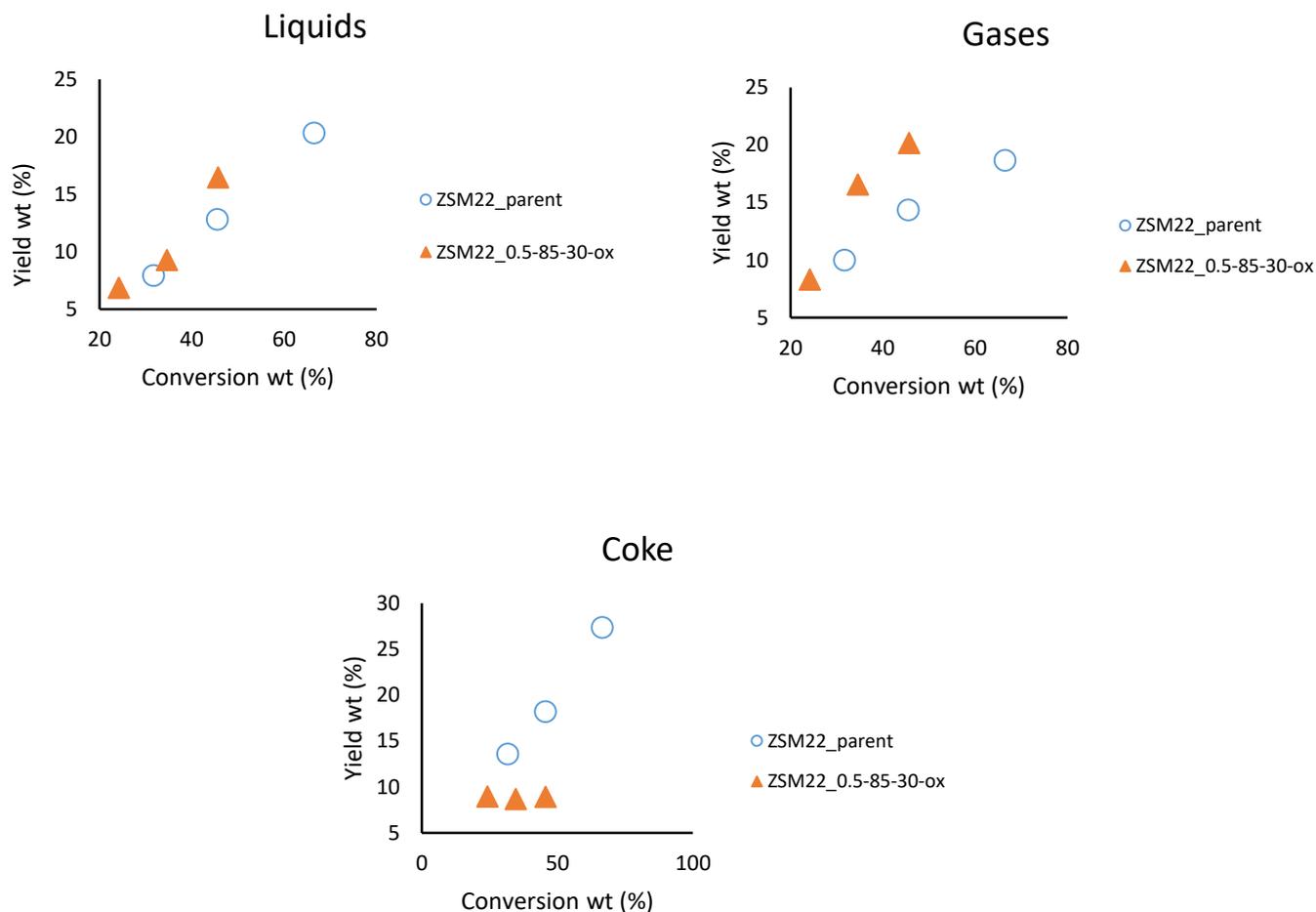


Figura 19: Selectividades a líquidos, gases y coke en la reacción de craqueo de n-decano a 500°C y 60 s de reacción para la zeolita madre y la zeolita desilicada seleccionada.

La selectividad observada durante el craqueo con n-decano proporciona información muy útil sobre la acidez y la difusividad del reactivo y los productos (que ya se podía observar cuando se realizó la caracterización). La zeolita desilicada que presenta menor actividad para esta reacción, proporciona en cambio, la mayor olefinicidad en la fracción C3 y C4 (figura 19, gráficas C3=/C3, C4=/C4, iC4=/iC4), mientras que produce también menos coque (figura 18) para una misma conversión. Esto es indicativo de que, al reducir la longitud efectiva de los poros con la desilicación, disminuyen las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno, las cuales, consumen olefinas y naftenos para producir parafinas y coque^[21].

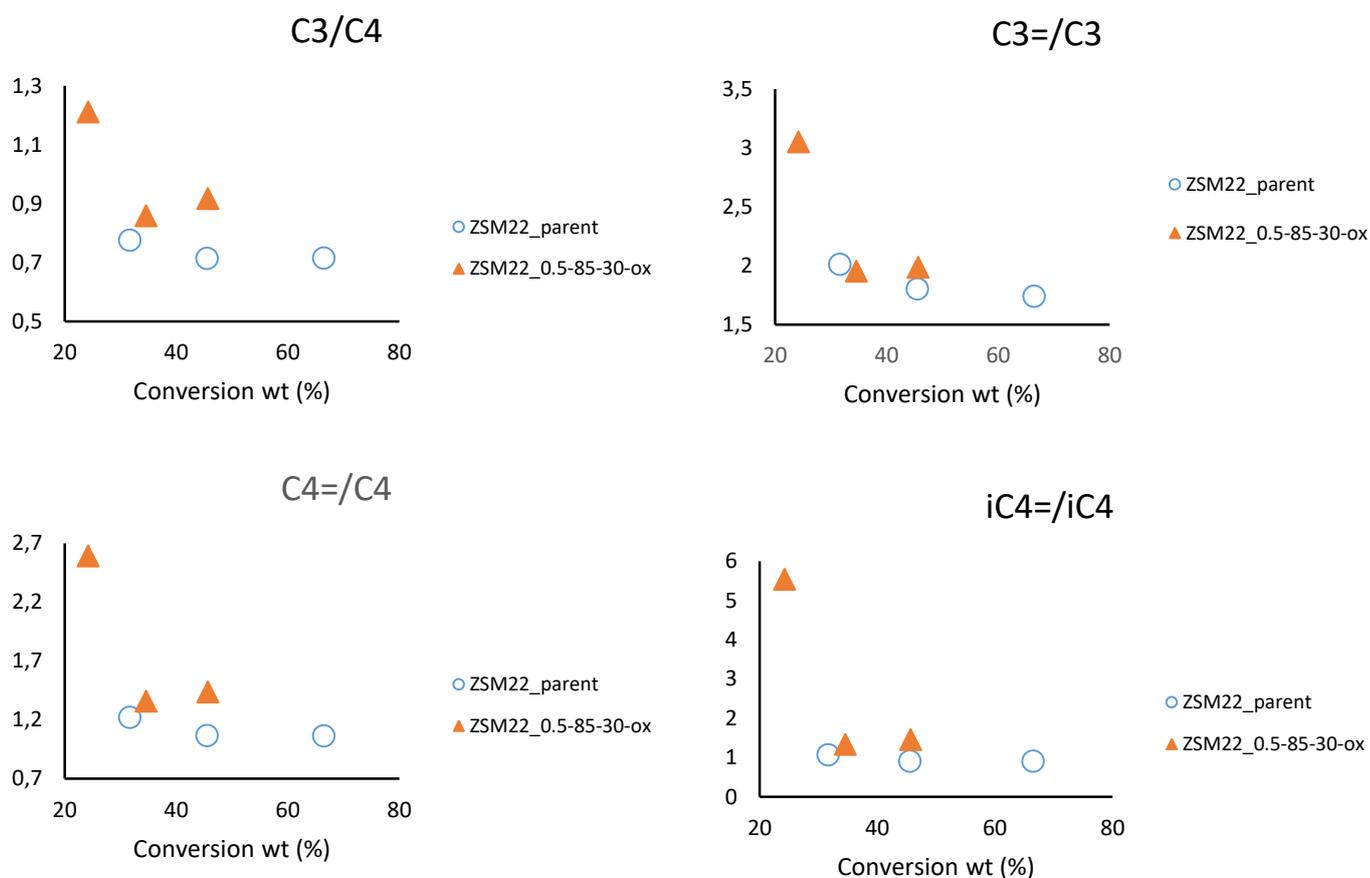


Figura 20: Relaciones de interés en la reacción de craqueo de n-decano a 500°C y 60 s de reacción para la zeolita madre y la zeolita desilicada seleccionada.

La mayor actividad de la ZSM22 original, demuestra que el craqueo de n-decano no se rige por la accesibilidad de los centros, sino por las propiedades ácidas de la zeolita, presentando la zeolita comercial mayor acidez y por tanto mayor actividad catalítica.

4.2.3- 1, 3, 5-triisopropilbenceno

La conversión de craqueo de TIPB frente a la relación catalizador/alimento se puede ver en la figura 21.

A partir de estos resultados, se observa que la muestra desilicada con 0.5M de NaOH proporciona una mayor actividad con respecto a la zeolita madre. Este hecho, ha de relacionarse con el mayor volumen de mesoporos de la zeolita desilicada y, por lo tanto, con un mejor acceso a las moléculas que no pueden penetrar en los microporos tales como las moléculas voluminosas, en este caso tratándose del TIPB. Esto favorece entonces la accesibilidad de las moléculas voluminosas, a los sitios protónicos de la zeolita.

La zeolita desilicada combina las características necesarias para tener el mejor rendimiento catalítico respecto de la zeolita madre, buena accesibilidad debido a la formación de mesoporosidad durante el tratamiento alcalino, y por otro lado la presencia de sitios ácidos zeolíticos Si-OH-Al fuertes, siendo una verdadera zeolita jerárquica meso y microporosa en la que la mayoría de sus sitios ácidos activos corresponden a sitios zeolíticos

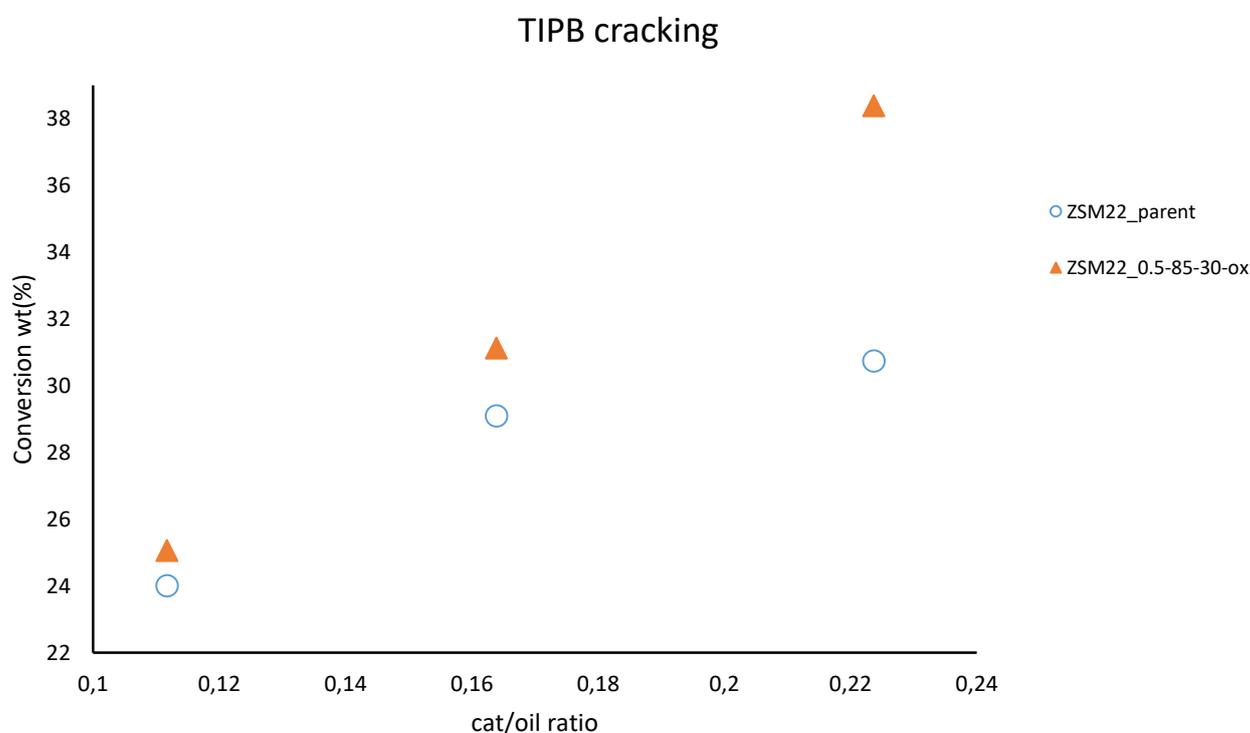


Figura 21: Conversión en el craqueo de TIPB a 500°C y 60 s de reacción para la zeolita madre y la zeolita desilicada seleccionada.

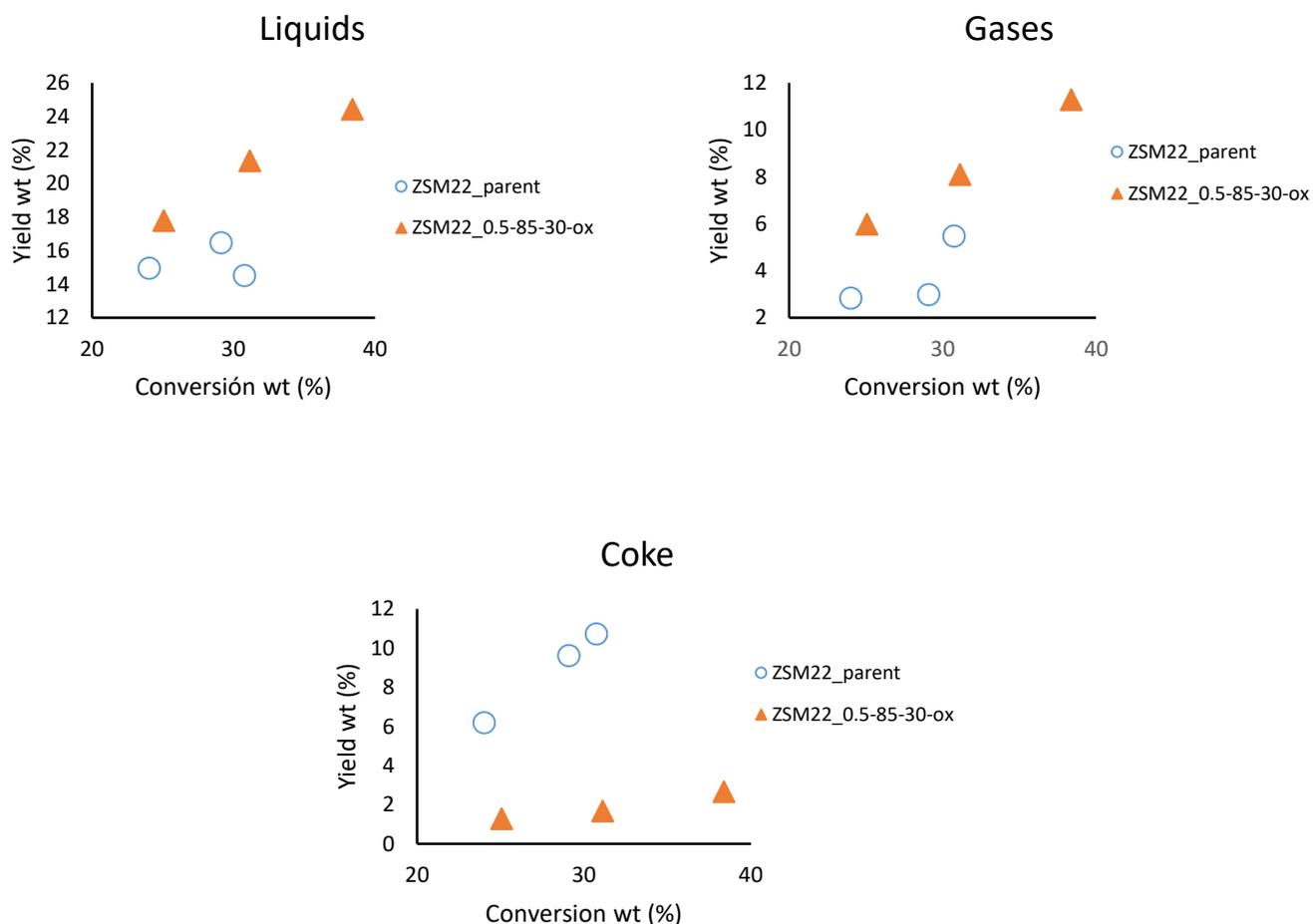


Figura 22: Selectividades a líquidos, gases y coke en la reacción de craqueo TIPB a 500°C y 60 s de reacción para la zeolita madre y la zeolita desilicada seleccionada.

Con respecto a la formación de productos en esta reacción (figura 22), podemos ver como la zeolita desilicada además de mostrar una mayor actividad catalítica, también favorece la formación de productos líquidos y gases, y una menor formación de coque con respecto a la zeolita sin desilicar ^[29].

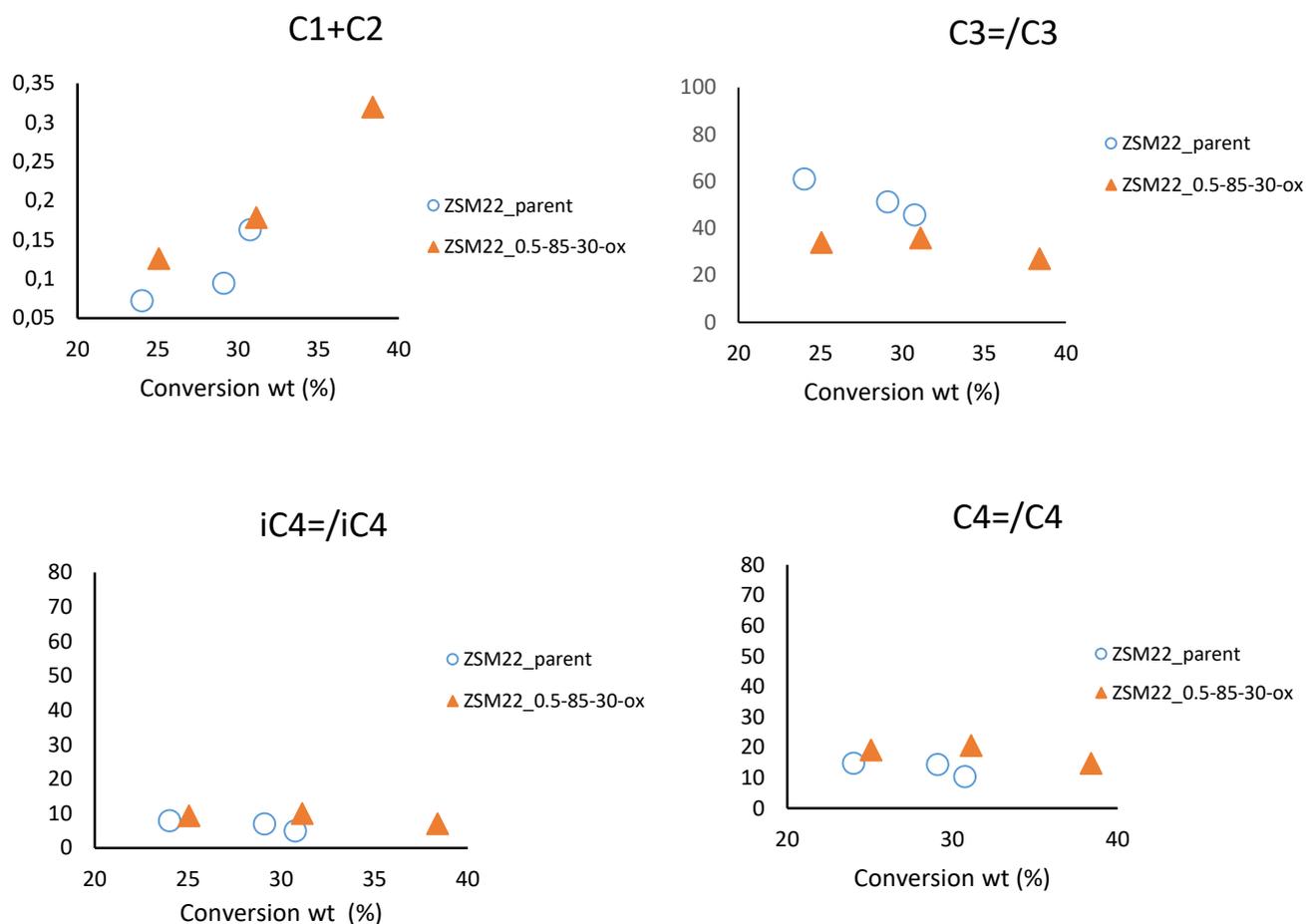


Figura 23: Relaciones de interés en la reacción de craqueo de TIPB a 500°C y 60 s de reacción para la zeolita madre y la zeolita desilicada seleccionada.

En cuanto a la relación de olefinicidad y transferencia de hidrógeno, que se puede observar en la figura 23, la relación $C3=/C3$ y $C4=/C4$ son más altas comparándolas con el craqueo de n-decano, esto se ha de explicar porque la reacción de craqueo de TIPB se produce solo en la superficie externa, siendo la reacción de transferencia de hidrógeno limitada por la falta de acidez fuerte en la superficie de la zeolita desilicada.

La acidez de la superficie externa está dominada por los silanoles externos de baja fuerza ácida, capaces de craquear TIPB pero no de generar reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno.

4.2.1- Olefinas C5-C6-C7

Pasando a analizar ahora la reacción de craqueo de mezcla de olefinas C5-C6-C7, tal como muestra la figura 24, la zeolita desilicada presenta mayor conversión a relación cat/oil comparables.

Al contrario que ocurría con el n-decano, la conversión de olefinas es mayor a cat/oil constante, en la zeolita desilicada.

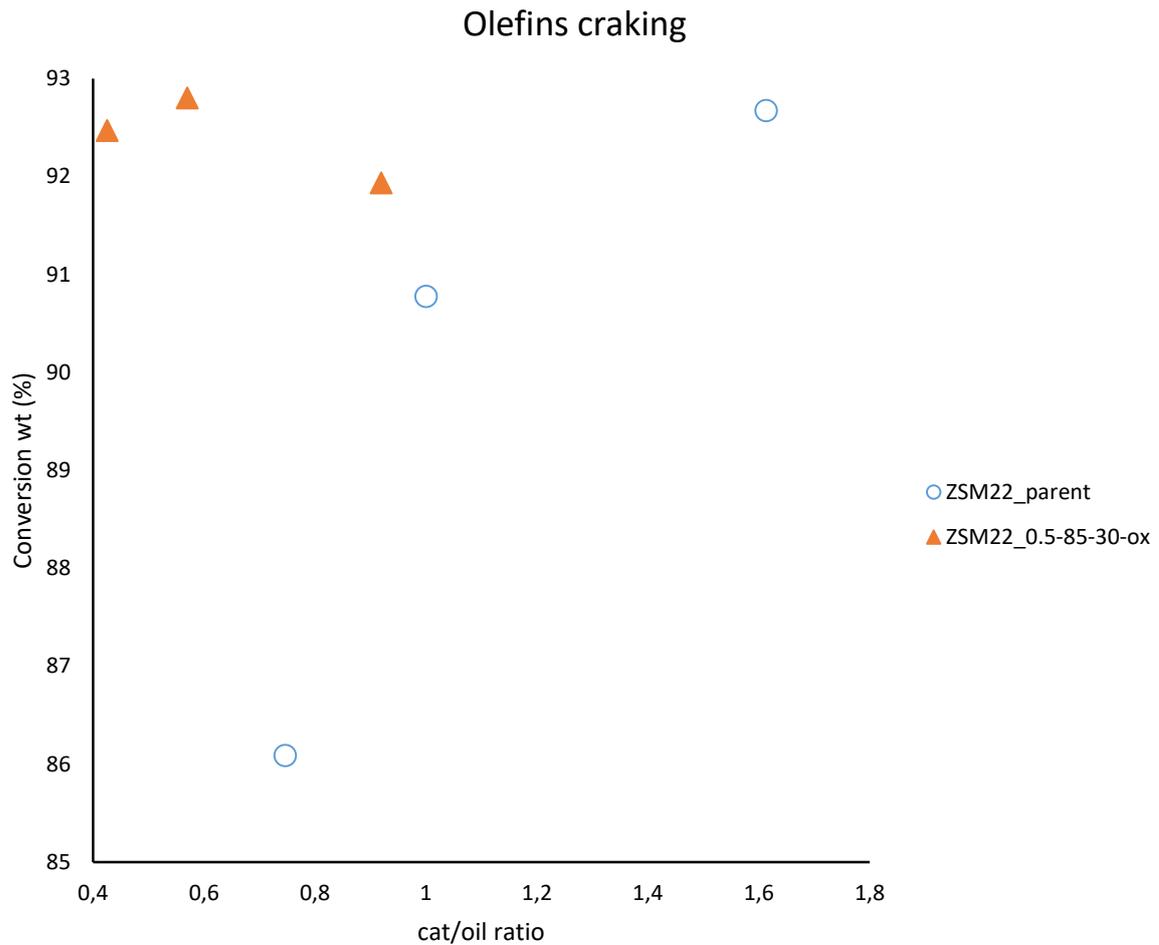


Figura 24: Conversión en el craqueo de olefinas C5, C6, C7 a 520°C y 30 s de reacción para la zeolita madre y la zeolita desilicada seleccionada.

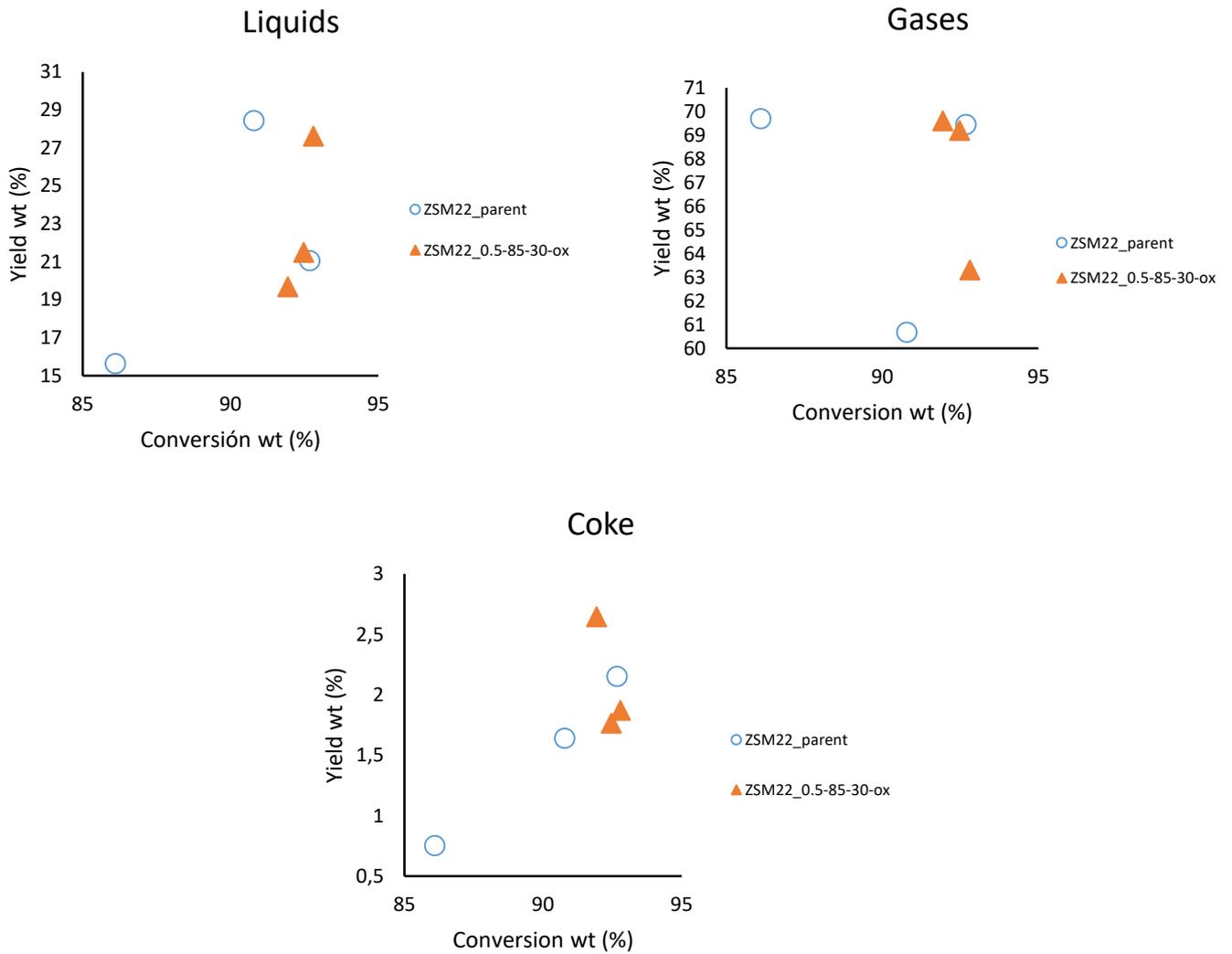


Figura 25: Selectividades a líquidos, gases y coke en la reacción de craqueo de olefinas C5, C6, C7 a 520°C y 30 s de reacción para la zeolita madre y la zeolita desilicada seleccionada.

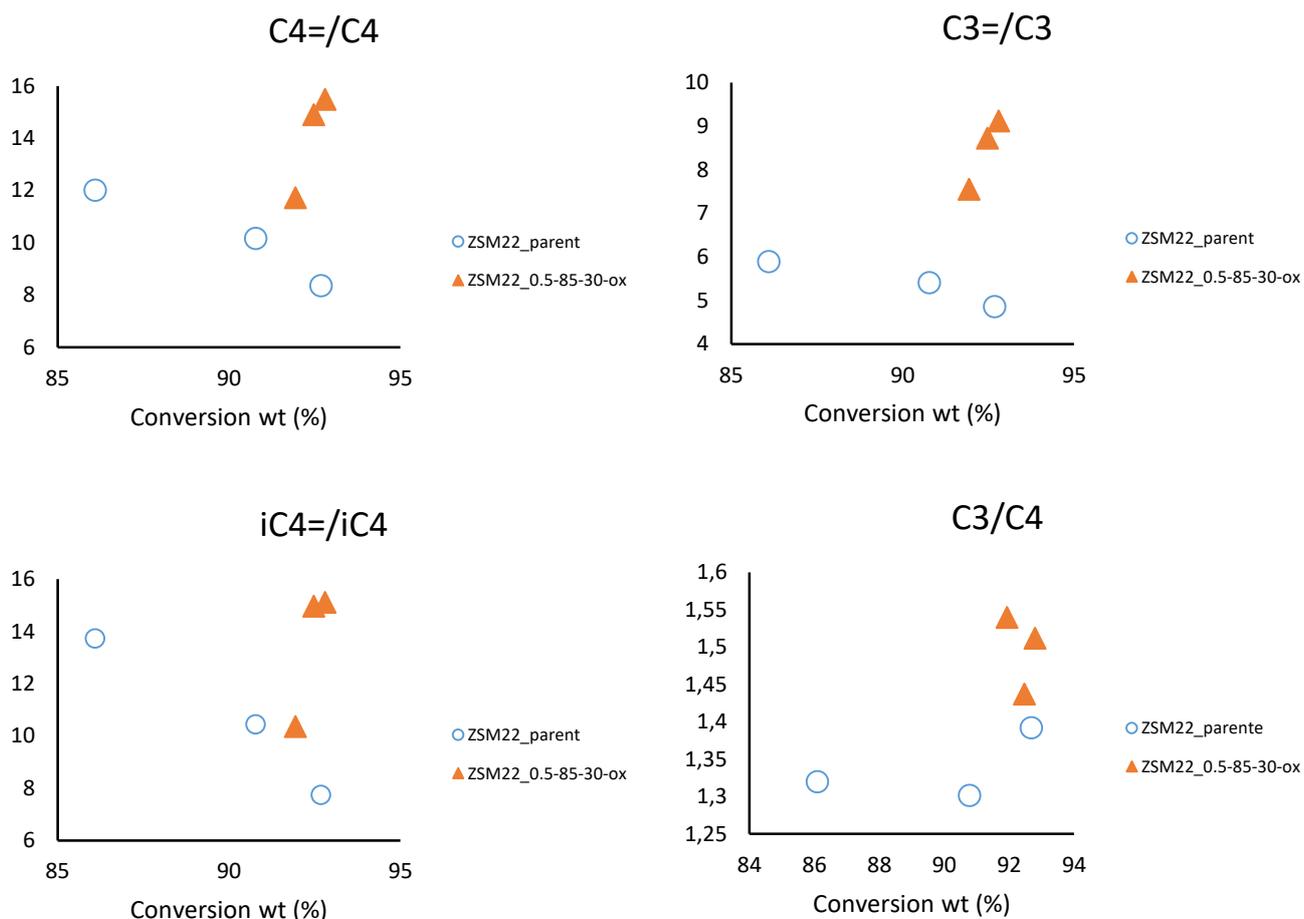


Figura 26: Relaciones de interés en la reacción de craqueo de olefinas C5, C6, C7 a 520°C y 30 s de reacción para la zeolita madre y la zeolita desilicada seleccionada.

Mientras que no se observa diferencias en las selectividades a gases, líquidos y coke en la figura 25, la zeolita desilicada presenta mayor olefinicidad para esta reacción (figura 26), en la que se obtienen mayores relaciones C3=/C3 y C4=/C4.

Esta mayor olefinicidad ha de atribuirse, como en el caso del n-decano al aumento en la mesoporosidad de la zeolita y por tanto a la disminución de la longitud de los cristales y el aumento de la superficie externa.

La mayor actividad de craqueo de la desilicada en olefinas frente a la actividad con el n-decano ha de deberse al aumento de la superficie externa, como en el caso del TIPB, y a los grupos silanol, que son capaces de interactuar con las olefinas y favorecer el craqueo térmico, craqueando estas a olefinas más cortas.

Comparativa	ZSM22_parent	ZSM22_0.5-85-30-ox
Cat/Oil ratio (wt/wt)	1.61	0.57
Rendimientos (wt%)		
Aromáticos	0.87	0.78
Naftenos	0.55	0.52
Parafinas	22.38	17.19
Olefinas	69.47	72.22
Coke	2.65	2.15
Balance	95.41	93.36
H2	0.08	0.06
C1	0.59	0.69
C2	0.61	0.70
C2=	7.91	7.56
C3	5.98	4.30
C3=	29.09	32.44
iC4	1.19	0.87
nC4	1.50	1
t2B=	5.25	5.13
1B=	4.11	3.98
iB=	9.19	9.04
c2B=	3.94	3.83

Tabla 6: Distribución de productos en el craqueo de olefinas C5, C6, C7.

En la tabla anterior podemos ver la distribución de productos para cada una de las zeolitas empleadas a la misma conversión (93%).

En ella podemos ver cómo hemos podido mejorar la reacción de craqueo de olefinas con la zeolita desilicada, ya que nos da más porcentaje de propileno, producto deseado en esta reacción.

También hemos reducido con la desilicación, el rendimiento a coke, aromáticos, naftenos y a parafinas, que son productos de la reacción que son de menos interés.

Para poder comparar las actividades de los catalizadores con sus propiedades texturales y de ácidas, se calcularon para cada uno de los alimentos utilizados las constantes de velocidad, para las dos muestras utilizadas. Los tres alimentos (TIPB, n-decano y olefinas) describen una ecuación cinética de primer orden.

Para el cálculo de estas constantes, se ajustaron las conversiones (X) a una ecuación cinética de primer orden para un reactor de flujo de pistón (6) para los tres alimentos, suponiendo que la desactivación está encerrada en la constante cinética y teniendo en cuenta el factor de expansión (7) [21] [37]:

$$k = -(cat\ oil^{-1}TOS)^{-1}[\varepsilon X + (1 + \varepsilon) \ln(1 - X)] \quad (6)$$

$$\varepsilon = (\sum \text{molar selectivities of products}) - 1 \quad (7)$$

MUESTRA	Constantes de velocidad cinética experimental ($g_{oil}g_{cat}^{-1}s^{-1}$)		
	$K_{n\text{-decano}}$	K_{TIPB}	$K_{olefinas}$
ZSM-22_parent	0.034	0.028	0.136
ZSM-22_0.5-85-30-ox	0.019	0.034	0.258

Tabla 7: Constantes cinéticas de primer orden para n-decano ($K_{n\text{-decano}}$), TIPB (K_{TIPB}), y para las olefinas ($K_{olefinas}$) en las reacciones de craqueo catalítico.

Para el n-decano, se puede ver como la zeolita madre presenta mayor constante respecto a la desilicada, de ahí que el rendimiento de la reacción sea mayor para la zeolita comercial, posee mayor número de centros ácidos Brønsted por lo tanto proporciona una mayor actividad catalítica, mientras que para la muestra desilicada que presentaba menor número de centros ácidos la actividad es menor.

Para el TIPB, la zeolita desilicada es la que presenta mayor constante de velocidad comparándola con la zeolita de partida, cuyo aumento está directamente relacionado con el aumento de la superficie de los mesoporos conseguida tras el tratamiento de desilicación. En este caso, se ha favorecido entonces la difusión de la molécula más voluminosa.

Y para el craqueo de olefinas C5-C6-C7, la zeolita jerarquizada es la que presenta mayor constante cinética de primer orden debido también al aumento de la superficie externa, con la acidez débil pero suficiente para el craqueo de olefinas.

CAPÍTULO 5- Conclusiones

En este trabajo, hemos podido demostrar que la formación de mesoporos intracristalinos por desilicación en medio alcalino da como resultado zeolitas porosas jerarquizadas. El tamaño y el volumen del mesoporo pueden controlarse variando la concentración de álcali, el tiempo de tratamiento y la temperatura del proceso. En condiciones adecuadas, es decir, sin que sean tratamientos agresivos como alta concentración de álcali o elevada temperatura, se conservan las propiedades zeolíticas originales, incluyendo acidez, volumen de microporo y el ordenamiento.

La concentración de sosa resultó ser uno de los factores más dominantes que afectan a la desilicación de la zeolita ZSM-22 con relación Si/Al de 32 y tamaño de cristal pequeño. Por lo que la introducción de mesoporosidad en esta zeolita se ve influenciada tanto por la relación Si/Al inicial, como por la morfología del cristal.

Hemos conseguido generar mesoporosidad intracristalina; es decir, producir cristales en cuyo interior existan fracturas, canales o aperturas con tamaños característicos en el orden de los mesoporos. Los mesoporos producidos están interconectados y son accesibles desde la superficie externa del cristal de la zeolita, con ventaja en las reacciones con limitaciones difusionales.

Mediante el uso de estos catalizadores en la reacción de craqueo, también hemos podido evaluar estas modificaciones descritas anteriormente ya que, la actividad de las reacciones testeadas dependen de la mesoporosidad y de la fuerza ácida.

Para la molécula más voluminosa, el 1, 3, 5-triisopropilbenceno se ha comprobado que el aumento del mesoporo mediante desilicación es efectivo, obteniendo mayor actividad en la zeolita ZSM-22 desilicada, favoreciendo la formación de más productos de interés y la formación menor de coque como subproducto en la reacción.

Para el n-decano se demostró que no influye la generación de mesoporos en la actividad catalítica, ya que, al tratarse de una molécula lineal, su acceso a los sitios ácidos de la zeolita no está influenciado por el tamaño de los poros, sino por la cantidad de sitios ácidos con los que cuente la zeolita. Pero sí que podemos observar que una mejora en la superficie externa del cristal nos permite tener mayor olefinicidad, ya que, al disponer de más caminos, la salida de productos de interés está favorecida, impidiendo así favorecer las reacciones secundarias dentro del cristal, como son transferencia de hidrógeno como hemos podido observar en la zeolita comercial.

Al usar las olefinas C5, C6 y C7, pudimos comprobar como las observaciones que hicimos en n-decano y TIPB se cumplían ahora también y corroborar las dos

observaciones de porosidad y acidez observadas anteriormente. Por lo tanto, las zeolitas monodimensionales de 10R con ZSM-22 jerarquizadas pueden ser utilizadas para el craqueo de olefinas por tener un buen balance entre fortaleza ácida y superficie externa zeolítica.

CAPÍTULO 6- Bibliografía

- [1] J. H. Clark, R. Luque, A. S. Matharu. Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery. *Annu Rev Chem Biomol Eng.* **2012**;3(1):183-207.
- [2] P. T. Anastas, J. C. Warner. Green Chemistry: Theory and Practice, *Oxford University Press*: New York, **1998**, p.30.
- [3] R. A. Sheldon. The e Factor: Fifteen years on. *Green Chem.* **2007**;9(12):1273-1283.
- [4] A.D, *Journal of Molecular Structure* **1983**, 99, 318.
- [5] Asociación Internacional de Zeolitas (IZA): <http://www.iza-online.org/>
- [6] F. Rey, S. Valencia. "Síntesis de Catalizadores". Máster en Química Sostenible. Universidad Politécnica de Valencia. **2016**.
- [7] J. García-Martínez, K. Li, "Mesoporous Zeolites, Preparation, Characterization and Applications", Wiley-VCH, **2015**, p. 575.
- [8] J. Van Aelst, D. Verboekend, A. Philippaerts et al. Catalyst Desig by NH₄OH Treatment of USY Zeolite. *Adv Funct Mater.* **2015**;25(46):7130-7144.
- [9] J. Vernimmen, V. Meynen, P. Cool. Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials. *Beilstein J Nanotechnol.* **2011**;2(1):785-801.
- [10] F. S. Xiao, Y. Han, Y. Yu, X. Meng, M. Yang, S. Wu. Hydrothermally stable ordered mesoporous titanosilicates with highly active catalytic sites. *J Am Chem Soc.* **2002**;124(6):888-889.
- [11] G.T. Kokotailo, J.L. Schlenker, F.G. Dwyer, E.W. Valyocsik, The framework topology of ZSM-22: a high-silica zeolite. *Zeolites.* **1985**; 5(6): 349-351.
- [12] J. C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer et al. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. *J Am Chem Soc.* **2007**;129(2):355-360.
- [13] J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. *J Phys Chem B.* **2004**;108(35):13062-13065.
- [14] J. C. Groen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. *J Mater Chem.* **2006**;16(22):2121-2131.

- [15] P. Del Campo Huertas. Improvement of the methanol-to-hydrocarbons catalytic performance for one-dimensional zeolites obtained by post-synthetic modifications (Dissertation for the degree of Philosophiae Doctor). **2017**. University of Oslo, Oslo, Noruega.
- [16] L. Su, L. Liu, J. Zhuang, et al. Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: A new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts. *Catal Letters*. **2003**;91(3-4):155-168.
- [17] I. Fechete, Y. Wang, J. C. Védrine. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catal Today*. **2012**;189(1):2-27.
- [18] L. Sauvanaud. Desarrollo de un micro-reactor de lecho transportado y su aplicación al estudio del craqueo catalítico. (Tesis Doctoral). **2004**. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- [19] I. Coletto de la Fuente. Valorización de α -olefinas mediante catálisis heterogénea para la mejora de gasolinas. (Tesis Doctoral). **2016**. Universidad de Córdoba, Córdoba, España.
- [20] K. A. Tarach, K. Góra-Marek, J. Martinez-Triguero and I. Melián-Cabrera. Acidity and accessibility studies of desilicated ZSM-5 zeolites in terms of their effectiveness as catalysts in acid-catalyzed cracking processes. *Catal. Sci. Technol.* **2017**; 7: 858-873.
- [21] K. A. Tarach, K. Góra-Marek, J. Tekla et al. Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in the terms of acid sites properties and their accessibility. *Journal of Catalysis*. **2014**; 312: 46-57.
- [22] A. I. Hussain, A. Palani, A. M. Aitani, J. Cejka et al. Catalytic cracking of vacuum gasoil over -SVR, ITH and MFI zeolites as FCC catalyst additives. *Fuel Processing Technology*. **2017**; 161: 23-32.
- [23] L. V. Sousa, A. O. S. Silva, B. J. B. Silva et al. Preparation of zeolite P by desilication and recrystallization of zeolites ZSM-22 and ZSM-35. *Mater Lett*. **2018**; 217:259-262.
- [24] C. Martínez, E. J. Dorskocil, A. Corma. Improved THETA-1 for light olefins oligomerization to diesel: Influence of textural and acidic properties. *Top Catal*. **2014**;57(6-9):668-682.

- [25] V. Blay, P. J. Miguel, A. Corma. Theta-1 zeolite catalyst for increasing the yield of propene when cracking olefins and its potential integration with an olefin metathesis unit. *Catal Sci Technol.* **2017**;7(24):5847-5859.
- [26] C. A. Emeis. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis.* **1993**; 141(2):347-354.
- [27] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem.* **2015**;87(9-10):1051-1069.
- [28] F. Rey. "Caracterización de Catalizadores Sólidos". Máster en Química Sostenible. Universidad Politécnica de Valencia. **2017**.
- [29] Universidad Politécnica de Valencia. Servicio de Microscopía electrónica: <http://www.upv.es/entidades/SME/>
- [30] A. Corma, F. Melo, J. Prieto. **1990**. WO 90/12317. España, Madrid: Oficina Europea de Patentes.
- [31] C. Martínez. "Diseño de Reactores Catalíticos y Técnicas Analíticas de Laboratorio". Máster en Química Sostenible. Universidad Politécnica de Valencia. **2017**.
- [32] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Perez-Ramirez. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**; 60: 1-17.
- [33] A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, V. Fornes. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of a Large-Pore Tridirectional Zeolite, H-ITQ-7. *Angew. Chem. Int.* **2000**; 39(13): 2346-2349.
- [34] P. Del Campo, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Svelle, P. Beato. Impact of post-synthetic treatment on unidirectional H-ZSM-22 zeolite catalyst: Towards improved clean MTG catalytic process. *Catalysis today.* **2018**; 299: 135-145.
- [35] P. Del Campo, P. Beato, F. Rey, M. T. Navarro, U. Olsbye et al. Influence of post-synthetic modifications on the composition, acidity and textural properties of ZSM-22 zeolite. *Catalysis today.* **2006**; 97: 97-106.
- [36] L. Riekert, J. Q. Zhou. Kinetics of Cracking of n-decane and n-hexane on zeolites H-ZSM-5 and HY in the temperature range 500 to 780K. *Journal of Catalysis.* **1992**; 137: 437-452.

- [37] K. A. Tarach, J. Martinez-Triguero, F. Rey, K. Góra-Marek. Hydrothermal stability and catalytic performance of desilicated highly siliceous zeolites ZSM-5. *Journal of Catalysis*. **2016**.339: 256-269.