

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (CSIC-UPV)



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**Desarrollo de catalizadores bifuncionales basados
en Ni disperso en aluminosilicatos porosos ácidos
para la oligomerización heterogénea de etileno**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Sara Moussa Martí

Dirigida por:

Prof. Agustín Martínez Feliu

Valencia, Julio 2020

Agradecimientos

Me gustaría expresar mis agradecimientos a todas las personas que han hecho posible, de una manera u otra, que haya logrado finalizar esta tesis doctoral. En primer lugar, a mi director de tesis Agustín Martínez por haberme dado la oportunidad de la realización de la misma en el Instituto de Tecnología Química, por su inestimable ayuda, conocimientos transmitidos y por la confianza que siempre depositó en mí durante todos estos años. He aprendido mucho de él y siento que no he podido tener mejor maestro. Siempre te estaré eternamente agradecida. A mi co-directora Mariam Arribas por su participación activa en esta tesis desde el primer momento. Su experiencia, su enorme generosidad, cercanía, y su apoyo en los momentos difíciles ha supuesto para mí una ayuda fundamental. No menor es el agradecimiento especial que tengo hacia Patricia Concepción, por ser mi fuente de inspiración en estos años de investigación, por su inmenso talento profesional junto con su infinita humildad, por todo lo que ha aportado en esta tesis y por esa mente privilegiada que tanto me fascina.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento por todos los medios que pone a disposición de los doctorandos el ITQ. Empezando por la multitud de equipos de caracterización y análisis, la disponibilidad de materiales y reactivos, hasta el desarrollo de reactores y sistemas de reacción, pero sobre todo al personal técnico que hay detrás ayudando y haciendo posible su funcionamiento. En este sentido, me gustaría dar las gracias a José Miguel por su amabilidad y por todas las horas dedicadas a los experimentales de espectroscopía infrarroja. Cuando trabajas fuera del ITQ te das cuenta de lo valioso que es haber tenido la oportunidad de disponer de todos estos medios y lo mucho que facilitan el trabajo y la labor de investigación.

Quisiera extender también este agradecimiento a mis compañeros durante estos años. En especial a Marta porque los años en el ITQ sin ti no hubieran sido lo mismo, gracias por tu amistad, por el día a día y por todos los buenos momentos compartidos. A Aidé, porque aunque tardamos en conocernos ahora siento que siempre seremos buenas amigas. A Dani, Jorge, Alejandro y a todos los compis brasileños que he tenido la oportunidad de conocer, en especial a Francine y Christian. A todos aquellos que me ayudaron enormemente en mis comienzos, a mis compañeros durante los primeros años en el *palomar* Diego y Belén, a Javi por su paciencia infinita y por enseñarme a cerrar un reactor con 3 llaves y 2 manos, a Salva por todas las charlas y risas compartidas.

Finalmente, mi agradecimiento más profundo y sentido es para mi familia. A mi madre, porque además de madre te considero una amiga. Gracias por estar siempre que te necesito, por tu apoyo incondicional en todos los sentidos y por haber creído en mí y en mis posibilidades desde el principio. A mi hermano, porque aunque a veces seamos como polos opuestos, siempre me has protegido, eres y siempre serás muy importante en mi vida. A mi *eterno* prometido, Jaime, mi principal motor en la vida y en esta tesis, gracias por apoyarme y aguantarme en momentos en los que decaía. La verdad que no tengo palabras para transmitir todo lo que significas para mí y lo afortunada que me siento cada día de haberte encontrado. A mi pequeña, Nerea, que aún sin haber nacido has hecho muchísimo por esta tesis, me has dado la fuerza y la posibilidad de disponer del tiempo que necesitaba para acabarla. Sin tu llegada hubiera sido imposible.

Por último, quisiera dedicarle esta tesis a mi padre, porque aunque la empecé por ti y la acabé sin ti, siento que me has acompañado durante todo el camino y ojalá que estés donde estés te sientas orgulloso de mí.

“La ciencia nos enseña, en efecto, a someter nuestra razón a la verdad y a conocer y juzgar las cosas tal como son, es decir, como ellas mismas eligen ser y no como quisiéramos que fueran.”

Miguel de Unamuno

RESUMEN

La presente tesis doctoral abarca el estudio de la oligomerización de etileno mediante el empleo de catalizadores heterogéneos bifuncionales basados en Ni disperso en aluminosilicatos porosos ácidos. Las olefinas superiores producidas a través de la oligomerización de etileno son intermedios químicos clave en la fabricación de una gran variedad de productos como polímeros, plastificantes, detergentes, lubricantes sintéticos aditivos y tensioactivos. Un desafío importante en esta reacción es la sustitución de los catalizadores homogéneos basados en complejos de metales de transición, utilizados como catalizadores en los procesos comerciales actuales, por catalizadores heterogéneos más robustos y "más sostenibles". Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores heterogéneos alternativos más respetuosos con el medio ambiente, activos y estables, que permitan la oligomerización eficiente de etileno en condiciones moderadas ha sido el alcance principal de esta tesis doctoral, centrándonos en catalizadores basados en Ni soportado en zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos.

A pesar del progreso significativo logrado en los últimos años, el desarrollo de catalizadores heterogéneos eficientes basados en Ni-aluminosilicato para la oligomerización de etileno todavía tiene que hacer frente a varios desafíos importantes, como por ejemplo la rápida desactivación de los catalizadores zeolíticos. Además, una serie de preguntas fundamentales permanecen abiertas, las cuales son esenciales para el diseño racional de catalizadores de actividad mejorada con una mejor oportunidad para la implementación industrial. En este sentido, la naturaleza de los centros activos de Ni, el papel de la estructura porosa y la acidez del aluminosilicato empleado como soporte, así como el mecanismo de reacción son actualmente temas de intenso debate. En consecuencia, proporcionar una respuesta racional a estas cuestiones representa un reto importante en este campo y, por ello, se ha prestado mucha atención en esta tesis para obtener una mejor comprensión de estos aspectos fundamentales.

La presente tesis doctoral se divide en 9 capítulos:

- El Capítulo 1 presenta una introducción general donde se describe a grandes rasgos la producción de etileno, el proceso de oligomerización y sus principales aplicaciones. Se realizó un análisis del estado del arte, que permitió identificar las preguntas relevantes que han guiado el desarrollo de esta tesis.

- El Capítulo 2 presenta los objetivos específicos de la tesis.
- La sección experimental se recopila en el Capítulo 3, donde se resumen los procedimientos para la preparación de los catalizadores, las técnicas de caracterización empleadas, así como las metodologías seguidas para los experimentos catalíticos.
- Los resultados obtenidos se recogen en 5 capítulos correspondientes a las cinco publicaciones que componen esta tesis doctoral, que se presenta como compendio de artículos.
 - El primer artículo se centró en el desarrollo de un catalizador Ni-zeolita eficiente y estable para la oligomerización de etileno en condiciones de reacción moderadas. Este problema se abordó empleando una zeolita Beta nanocristalina, donde se realizó un estudio sobre la influencia del contenido de Ni y su método de incorporación. Además, se investigó la naturaleza de los centros activos de Ni en base a experimentos de FTIR-piridina e in situ FTIR-CO, que permitieron identificar correlaciones entre la desaparición de los centros ácidos Brønsted tras la incorporación de Ni y el estado de oxidación de las especies de Ni presentes en los catalizadores Ni-Beta.
 - La segunda publicación es un capítulo de libro que recopila los principales resultados logrados en el proyecto OCMOL financiado por la Comisión Europea en el Séptimo Programa Marco. El capítulo abordó el desarrollo de catalizadores de Ni soportados en aluminosilicatos microporosos (zeolita beta) y mesoporosos (sílice-alúmina, Al-MCM-41) para la oligomerización de etileno con el objetivo de maximizar la productividad a oligómeros líquidos como precursores de combustibles líquidos sintéticos limpios.
 - El tercer artículo se centra en la influencia de las propiedades del soporte en la especiación de níquel y en el comportamiento catalítico. Se investigaron diferentes tipos de catalizadores bifuncionales basados en Ni (5% en peso) disperso en tres soportes de aluminosilicato (Beta nanocristalina, Siralox-30 y Al-MCM-41) que exhiben distintas propiedades estructurales, texturales y ácidas. En este trabajo, se realizó una extensa caracterización fisicoquímica de los diferentes sistemas catalíticos mediante el uso de técnicas convencionales y FTIR in situ, estableciendo diferencias claras en la especiación de Ni dependiendo de la identidad del soporte. Además, también se destaca la

importancia de la presencia de mesoporos y centros ácidos Brønsted de acidez moderada en los aluminosilicatos para lograr una alta actividad y estabilidad en la oligomerización de etileno.

- El cuarto artículo se centra en el estudio de la naturaleza de los centros activos de Ni y el mecanismo de iniciación para la oligomerización de etileno en catalizadores Ni-Beta nanocristalina, mediante el uso de espectroscopía in situ FTIR resuelta en el tiempo y temperatura con detección simultánea de los productos mediante un MS, permitiendo seguir la evolución de la actividad en los estadios iniciales de la reacción. En base a los resultados de estos experimentos, se determinó la naturaleza de los centros activos de Ni en catalizadores Ni-Beta bajo condiciones de operación y se propuso un mecanismo plausible de iniciación de la oligomerización de etileno en dichos centros.
- En el quinto artículo, se realizó un estudio in situ FTIR similar para investigar la naturaleza de los centros activos de Ni en catalizadores Ni-Al-MCM-41. En este trabajo, se hizo especial hincapié en elucidar a partir de técnicas de espectroscopía ^{27}Al MAS NMR y FTIR, el papel que desempeñan las especies de Al del soporte aluminosilicato para promover la actividad de los centros de Ni localizados en sus proximidades.
- Finalmente, las conclusiones generales de la presente tesis doctoral se resumen en el Capítulo 9.

ABSTRACT

The present doctoral thesis encompasses the study of heterogeneous dual-function catalysts for the oligomerization of ethylene comprised of Ni dispersed on acid porous aluminosilicates. Higher oligomers produced through ethylene oligomerization are key chemical intermediates in the manufacture of a variety of valuable products such as polymers, plasticizers, synthetic lubricants, additives, and surfactants. A major challenge in this reaction is the replacement of the homogeneous transition metal complexes, currently used as catalysts in commercial ethylene oligomerization processes, by more robust and “greener” heterogeneous catalysts. Hence, the development of alternative eco-friendly, active, and stable heterogeneous catalysts enabling the efficient oligomerization of ethylene at mild conditions has been the main scope of this doctoral thesis, focusing on catalysts comprised of Ni loaded on zeolites and mesoporous aluminosilicates.

In spite of the significant progress achieved in the last years, the development of efficient Ni-based heterogeneous catalysts for ethylene oligomerization still has to face several important challenges, such as the fast deactivation of Ni-zeolites. Furthermore, a number of fundamental questions remain open, which are essential to the rational design of improved Ni-based catalysts with a better chance for industrial implementation. For instance, the nature of the active nickel sites, the role of the porous structure and acidity of the aluminosilicate support, and the reaction mechanism are currently subjects of an intense debate. Hence, providing a rational answer to these issues represents an important challenge in this field and, thus, much attention has been paid in this thesis to gaining a better understanding of these fundamental aspects.

This doctoral thesis is divided into 9 chapters:

- Chapter 1 presents a general introduction with an overview of the ethylene production, the oligomerization process, and its main applications. An analysis of the state of the art was carried out, which allowed identifying the relevant questions that have guided the development of this thesis.
- Chapter 2 presents the specific objectives of the thesis.

- The experimental section is gathered in Chapter 3, which summarizes the procedures for preparation of catalysts, the characterization techniques applied, and the methodologies followed for the catalytic experiments.
- The results obtained are collected in 5 chapters corresponding to the five publications that comprise this doctoral thesis, which is presented as a compendium of articles.
 - The first article was focused on the development of an efficient and stable Ni-zeolite catalyst for the oligomerization of ethylene under mild reaction conditions. This issue was addressed by employing a nanocrystalline Beta zeolite, where a study of the effect of Ni loading and the method of its incorporation was conducted. In addition, the nature of active sites is discussed based on FTIR-pyridine and in situ CO-FTIR experiments, which allowed to identifying correlations between the disappearance of Brønsted acid sites upon Ni incorporation and the oxidation state of Ni species present in Ni-Beta catalysts.
 - The second publication is a book chapter compiling the main results achieved in the project OCMOL supported by the European Commission in the Seventh Framework Program. The chapter addressed the development of Ni catalysts supported on microporous (Beta zeolite) and mesoporous (silica-alumina, Al-MCM-41) aluminosilicates for the oligomerization of ethylene with the objective of maximizing the productivity of liquids oligomers as precursors of clean synthetic liquid fuels.
 - The third article addresses the influence of the support properties on nickel speciation and catalytic performance. Different types of bifunctional catalysts were investigated comprising 5 wt% Ni loaded on three aluminosilicate supports (nanocrystalline Beta, Siralox-30 and Al-MCM-41) exhibiting distinct acidic, textural, and structural properties. In this work, an extensive physicochemical characterization of the different catalytic systems by using conventional and in situ FTIR techniques was conducted, establishing clear differences in Ni speciation depending on the support identity. Moreover, the importance of the presence of mesopores and mild Brønsted acid sites in the aluminosilicate carrier to achieve high activity and stability in the oligomerization of ethylene is also highlighted.

- The fourth article focuses on the elucidation of the nature of active Ni sites and initiation mechanism for ethylene oligomerization on nanocrystalline Ni-Beta catalysts by using in situ time-and temperature-resolved FTIR spectroscopy with simultaneous MS analysis of products with high initial temporal resolution. Based on the outcomes of these experiments, the nature of the active nickel sites in *working* Ni-Beta catalysts was established and a plausible initiation mechanism for the oligomerization of ethylene on the active Ni centers was proposed.
- In the fifth article, a similar in situ FTIR study was performed to unravel the nature of active Ni sites in Ni-Al-MCM-41 catalysts. Special emphasis was given in this work to elucidate, based on ^{27}Al MAS NMR and FTIR spectroscopies, the role of Al species in the aluminosilicate matrix in promoting the activity of nearby Ni species.
- Finally, the general conclusions of the present doctoral thesis are summarized in Chapter 9.

RESUM

La present tesi doctoral abasta l'estudi de l'oligomerització d'etilé mitjançant l'ús de catalitzadors heterogenis bifuncionals basats en Ni dispers en aluminosilicats porosos àcids. Les olefines superiors produïdes a través de l'oligomerització d'etilé són intermedis químics clau en la fabricació d'una gran varietat de productes com a polímers, plastificants, detergents, lubricants sintètics additius i tensioactius. Un desafiament important en aquesta reacció és la substitució dels catalitzadors homogenis basats en complexos de metalls de transició, utilitzats com a catalitzadors en els processos comercials actuals, per catalitzadors heterogenis més robustos i "més sostenibles". Per tant, el desenvolupament de catalitzadors heterogenis alternatius més respectuosos amb el medi ambient, actius i estables, que permeten l'oligomerització eficient d'etilé en condicions moderades ha sigut l'abast principal d'aquesta tesi doctoral, centrant-nos en catalitzadors basats en Ni suportat en zeolites i aluminosilicats mesoporosos.

Malgrat el progrés significatiu reeixit en els últims anys, el desenvolupament de catalitzadors heterogenis eficients basats en Ni-aluminosilicat per a l'oligomerització d'etilé encara ha de fer front a diversos desafiaments importants, com per exemple la ràpida desactivació dels catalitzadors zeolítics. A més, una sèrie de preguntes fonamentals romanen obertes, les quals són essencials per al disseny racional de catalitzadors d'activitat millorada amb una millor oportunitat per a la implementació industrial. En aquest sentit, la naturalesa dels centres actius de Ni, el paper de l'estructura porosa i l'acidesa de l'aluminosilicat emprat com a suport, així com el mecanisme de reacció són actualment temes d'intens debat. En conseqüència, proporcionar una resposta racional a aquestes qüestions representa un repte important en aquest camp i, per això, s'ha prestat molta atenció en aquesta tesi per a obtindre una millor comprensió d'aquests aspectes fonamentals.

La present tesi doctoral es divideix en 9 capítols:

- El Capítol 1 presenta una introducció general on es descriu a grans trets la producció d'etilé, el procés l'oligomerització i les seues principals aplicacions. Es va realitzar una anàlisi de l'estat de l'art, que va permetre identificar les preguntes rellevants que han guiat el desenvolupament d'aquesta tesi.

- El Capítol 2 presenta els objectius específics de la tesi.
- La secció experimental es recopila en el Capítol 3, on es resumeixen els procediments per a la preparació dels catalitzadors, les tècniques de caracterització emprades, així com les metodologies seguides per als experiments catalítics.
- Els resultats obtinguts es recullen en 5 capítols corresponents a les cinc publicacions que componen aquesta tesi doctoral, que es presenta com a compendi d'articles.
 - El primer article es va centrar en el desenvolupament d'un catalitzador Ni-zeolita eficient i estable per a l'oligomerització d'etilé en condicions de reacció moderades. Aquest problema es va abordar emprant una zeolita Beta nanocristal·lina, on es va realitzar un estudi sobre la influència del contingut de Ni i el seu mètode d'incorporació. A més, es va investigar la naturalesa dels centres actius de Ni sobre la base d'experiments de FTIR-piridina i in situ FTIR-CO, que van permetre identificar correlacions entre la desaparició dels centres àcids Brønsted després de la incorporació de Ni i l'estat d'oxidació de les espècies de Ni presents en els catalitzadors Ni-Beta.
 - La segona publicació és un capítol de llibre que recopila els principals resultats reeixits en el projecte OCMOL finançat per la Comissió Europea en el Setè Programa Marc. El capítol va abordar el desenvolupament de catalitzadors de Ni suportats en aluminosilicats microporosos (zeolita beta) i mesoporosos (sílice-alúmina, Al-MCM-41) per a l'oligomerització d'etilé amb l'objectiu de maximitzar la productivitat a oligòmers líquids com a precursors de combustibles líquids sintètics nets.
 - El tercer article es centra en la influència de les propietats del suport en l'especiació de níquel i en el comportament catalític. Es van investigar diferents tipus de catalitzadors bifuncionals basats en Ni (5% en pes) dispersos en tres suports d'aluminosilicat (Beta nanocristal·lina, Siralox-30 i Al-MCM-41) que exhibeixen diferents propietats estructurals, texturals i àcides. En aquest treball, es va realitzar una extensa caracterització fisicoquímica dels diferents sistemes catalítics mitjançant l'ús de tècniques convencionals i FTIR in situ, establint diferències clares en l'especiació de Ni depenent de la identitat del suport. A més, també es destaca la importància de la presència de mesoporos i centres àcids Brønsted d'acidesa moderada en els aluminosilicats per a aconseguir una alta activitat i estabilitat en l'oligomerització d'etilé.

- El quart article se centra en l'estudi de la naturalesa dels centres actius de Ni i el mecanisme d'iniciació per a l'oligomerització d'etilé en catalitzadors Ni-Beta nanocrystal·lina, mitjançant l'ús de espectroscòpia in situ FTIR resolta en el temps i temperatura amb detecció simultània dels productes mitjançant un MS, permetent seguir l'evolució de l'activitat en els estadis inicials de la reacció. Sobre la base dels resultats d'aquests experiments, es va determinar la naturalesa dels centres actius de Ni en catalitzadors Ni-Beta sota condicions d'operació i es va proposar un mecanisme plausible d'iniciació de l'oligomerització d'etilé en aquests centres.
- En el cinqué article, es va realitzar un estudi in situ FTIR similar per a investigar la naturalesa dels centres actius de Ni en catalitzadors Ni-Al-MCM-41. En aquest treball, es va posar l'accent principalment a elucidar a partir de tècniques d'espectroscòpia ^{27}Al MAS NMR i FTIR, el paper que exerceixen les espècies d'Al del suport aluminosilicat per a promoure l'activitat dels centres de Ni localitzats en les seues proximitats.
- Finalment, les conclusions generals de la present tesi doctoral es resumeixen en el Capítol 9.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Generalidades del etileno	3
1.2. Posibles escenarios futuros para la producción sostenible de etileno	5
1.2.1. Hidrogenación de CO ₂ a olefinas ligeras C ₂ -C ₄	7
1.2.2. Gasificación de biomasa a gas de síntesis y su conversión a olefinas ligeras.....	9
1.3. La revolución del <i>shale gas</i>	12
1.3.1. <i>Shale gas</i> y su impacto en el mercado de etileno	16
1.4. Sector petroquímico de los derivados de etileno.....	17
1.5. Aplicaciones de la oligomerización industrial de etileno	17
1.6. Oligomerización de etileno dirigida a la obtención de combustibles líquidos.....	19
1.7. Breve reseña histórica: Catalizadores de oligomerización/ polimerización de etileno	22
1.8. Mecanismos de la reacción de oligomerización/polimerización de etileno	26
1.8.1. Catalizadores tipo Ziegler-Natta y metallocenos	27
1.8.2. Catalizadores tipo Phillips Cr/SiO ₂	29
1.9. Oligomerización industrial de etileno - Procesos comerciales actuales.....	33
1.10. Oligomerización de etileno sobre catalizadores heterogéneos.....	34
1.11. Catalizadores bifuncionales de níquel disperso en aluminosilicatos porosos ácidos.....	35
1.11.1. Matriz inorgánica	35
1.11.1.1. Topología y porosidad intrínseca	35
1.11.1.1.1. Zeolitas.....	35
1.11.1.1.2. Materiales amorfos mesoporosos	38
1.11.1.2. Función ácida	40
1.11.2. Incorporación de la función metálica	43
1.11.2.1. Intercambio iónico.....	44
1.11.2.2. Impregnación a volumen de poro	45
1.11.3. Mecanismo bifuncional: metal/ácido.....	46
1.12. Antecedentes bibliográficos.....	48
1.12.1. Catalizadores de Ni soportados en zeolitas	48
1.12.2. Catalizadores de Ni soportados en sólidos mesoporosos amorfos	51
1.13. Estado del arte.....	55
1.13.1. Naturaleza del centro activo de Ni.....	55
1.13.2. Mecanismo de iniciación	59
1.14. Referencias	62
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	71
CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	75

3.1.	Reactivos	77
3.2.	Preparación de catalizadores.....	78
3.2.1.	Soportes.....	78
3.2.1.1.	Soportes mesoporosos sintetizados	78
3.2.2.	Incorporación de la función metálica	80
3.3.	Técnicas de caracterización	81
3.3.1.	Difracción de rayos X en polvo (XRD)	81
3.3.2.	Espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-OES)	84
3.3.3.	Adsorción de nitrógeno	84
3.3.4.	Reducción con H ₂ a temperatura programada (TPR-H ₂)	89
3.3.5.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de transmisión por barrido (HAADF-STEM)	90
3.3.6.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	92
3.3.7.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de aluminio (²⁷ Al MAS NMR)	95
3.3.8.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	98
3.3.8.1.	Espectroscopía FTIR-piridina	102
3.3.8.2.	Espectroscopía in situ FTIR-CO a baja temperatura resuelta en el tiempo	103
3.3.8.3.	Espectroscopía in situ FTIR-etileno resueltos en el rango de temperaturas comprendido entre -100 y 120 °C	108
3.4.	Ensayos catalíticos a alta presión	109
3.4.1.	Sistema de reacción	109
3.4.2.	Ensayos preliminares para el diagnóstico de resistencias difusionales	111
3.4.2.1.	Isotermicidad	112
3.4.2.2.	Idealidad de flujo	112
3.4.2.3.	Resistencias difusionales	113
3.4.2.3.1.	Difusión extra-partícula.....	114
3.4.2.3.2.	Difusión intra-partícula	115
3.4.3.	Procedimiento experimental de los ensayos catalíticos	116
3.4.3.1.	Carga del reactor	116
3.4.3.2.	Tratamientos de activación	117
3.4.3.3.	Ensayo catalítico	117
3.4.3.4.	Análisis de la actividad catalítica y los productos de reacción	118
3.5.	Ensayos catalíticos a presión atmosférica	125
3.5.1.	Sistemas de reacción.....	125
3.5.2.	Procedimiento experimental de los ensayos catalíticos	126
3.5.2.1.	Carga del reactor	126
3.5.2.2.	Tratamientos de activación	127
3.5.2.3.	Ensayo catalítico	127
3.5.2.4.	Análisis de la actividad catalítica y los productos de reacción	127
3.6.	Referencias	130

CAPÍTULO 4: <i>New bifunctional Ni-H-beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene</i>	133
4.1. Introduction	137
4.2. Experimental section.....	139
4.2.1. Preparation of Ni-Beta catalysts	139
4.2.2. Characterization techniques.....	140
4.2.3. Catalytic experiments	141
4.3. Results and discussion	143
4.3.1. Characterization of the catalysts	143
4.3.2. Ethylene oligomerization experiments.....	148
4.3.3. Nature of active Ni sites in Ni-Beta catalysts	154
4.4. Conclusions	159
4.5. References	160
CAPÍTULO 5: <i>Development of bifunctional Ni-based catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids</i>	163
5.1. Introduction and scope of the chapter.....	167
5.2. General aspects of the oligomerization of ethylene on bifunctional Ni-based catalysts.....	169
5.2.1. Ni-zeolite catalysts.....	171
5.2.2. Ni-silica-alumina catalysts.....	172
5.2.3. Ni-Al-MCM-41 catalysts	173
5.3. Contribution of OCMOL to the development of Ni-based catalysts.....	175
5.3.1. Ni-beta catalysts	175
5.3.2. Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ catalysts	181
5.3.3. Ni-Al-MCM-41 catalysts	184
5.4. Tolerance of Ni-based catalysts to feed impurities.....	189
5.5. Conclusions	191
5.6. References	193
CAPÍTULO 6: <i>Heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids on bifunctional Ni-based catalysts: the influence of support properties on nickel speciation and catalytic performance</i>	195
6.1. Introduction	199
6.2. Experimental	201
6.2.1. Preparation of the Ni-containing catalysts.....	201
6.2.2. Characterization techniques.....	202
6.2.3. Catalytic experiments	204
6.3. Results and discussion	205
6.3.1. Characterization of the materials	205
6.3.2. Nature of Ni sites studied by low-temperature FTIR-CO	211
6.3.3. Oligomerization of ethylene on the Ni-containing catalysts	215

6.3.3.1. Catalytic activity	215
6.3.3.2. Product distribution	219
6.4. Conclusions	222
6.5. References	224
6.6. Supporting Information	226
CAPÍTULO 7: <i>Nature of active nickel sites and initiation mechanism for ethylene oligomerization on heterogeneous Ni-beta catalysts</i>	231
7.1. Introduction	235
7.2. Experimental section.....	238
7.2.1. Preparation of Ni-beta catalysts	238
7.2.2. Catalytic activity	238
7.2.3. In situ time-resolved FTIR and FTIR-CO surface titration studies.....	239
7.2.4. XPS measurements	240
7.2.5. In situ temperature-resolved FTIR spectroscopy coupled to online MS analysis of desorbed products	240
7.3. Results and discussion	241
7.3.1. Elucidation of the active nickel sites in Ni-beta catalysts at work	241
7.3.2. Initiation mechanism of ethylene oligomerization on Ni-beta.....	247
7.4. Conclusions	252
7.5. References	253
7.6. Supporting Information	255
CAPÍTULO 8: <i>The nature of active Ni sites and the role of Al species in the oligomerization of ethylene on mesoporous Ni-Al-MCM-41 catalysts.</i>	269
8.1. Introduction	273
8.2. Materials and methods.....	275
8.2.1. Preparation of MCM-41 supports and Ni-based catalysts.....	275
8.2.2. Characterization techniques.....	276
8.2.3. Catalytic experiments	279
8.2.3.1. Experiments at high pressure	279
8.2.3.2. Experiments at ambient pressure	279
8.3. Results and discussion	280
8.3.1. Characterization of catalysts.....	280
8.3.1.1. Structural and textural characterization	280
8.3.1.2. Surface nickel species in activated xNi/Al-M41 catalyst studied by FTIR-CO.....	283
8.3.2. Oligomerization of ethylene on Ni-Al-MCM-41 catalysts	283
8.3.3. Nature of active nickel species in Ni-Al-MCM-41 catalysts at work	288
8.3.3.1. Time-resolved in situ FTIR spectroscopy	288
8.3.3.2. Ni catalysts based on pure silica materials	290

8.3.3.3. Interaction between Ni and Al species in Ni-Al-MCM-41 catalysts	292
8.4. Conclusions	295
8.5. References	297
8.6. Supporting Information	299
CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES GENERALES	307

Capítulo 1:
INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del etileno

El etileno o eteno (C_2H_4) es la olefina insaturada más sencilla. A temperatura ambiente es un gas incoloro, inflamable y volátil, pero de aroma débil y agradable. En cuanto a sus aplicaciones, son múltiples, ya que es el insumo industrial más importante y de mayor consumo de la industria petroquímica, empleándose como materia prima en la fabricación de una gran variedad de productos químicos de base. De hecho, aproximadamente el 30% de la industria petroquímica se basa en productos químicos derivados del etileno. Destacan como principales productos industriales que derivan de él, el plástico de polietileno (PE), el cloruro de vinilo y el óxido de etileno, entre otros.

La producción industrial de etileno se lleva a cabo principalmente a través de un proceso no catalítico en plantas de craqueo térmico en fase vapor (*steam crackers*, SC) [1,2]. Se pueden utilizar diversas alimentaciones en las unidades de *steam cracking*, que varían desde hidrocarburos gaseosos parafínicos livianos (etano, propano y butano extraídos del gas natural y del petróleo crudo) hasta fracciones de nafta derivadas del petróleo o gasolinas ligeras. Actualmente en España operan 3 plantas empleando nafta como alimentación. En la Figura 1.1 se muestran las diferentes corrientes de alimentación a nivel mundial en procesos de *steam cracking* y la previsión sobre su evolución durante los próximos años.

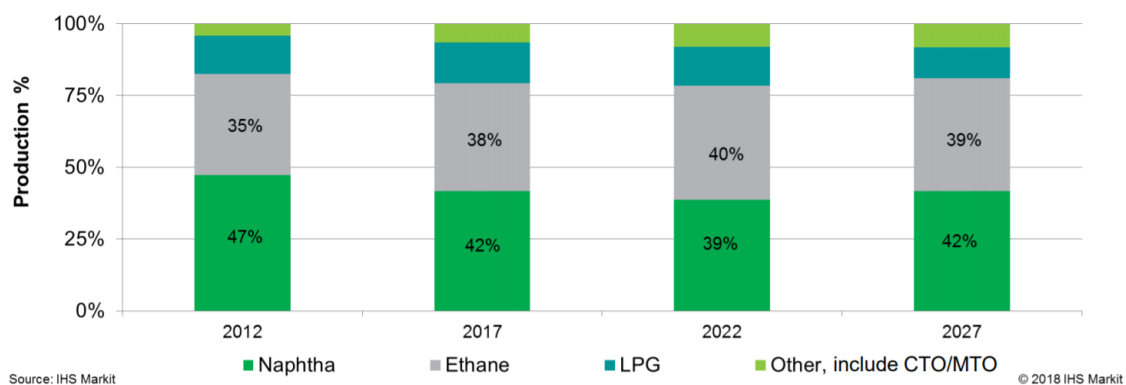


Figura 1.1: Distribución mundial de las distintas corrientes de alimentación a las unidades de *steam cracking* y la previsión futura de la evolución. Fuente [3].

Si bien, como puede verse en la Figura 1.1, a nivel mundial el etileno se produce mayormente por craqueo con vapor de la nafta, el empleo de etano como materia prima aumenta considerablemente el rendimiento a etileno. De hecho, a medida que la alimentación de las unidades de *steam cracking* se desplaza desde fracciones pesadas a

hidrocarburos gaseosos livianos aumenta el rendimiento a etileno. Como muestra la Figura 1.2 se obtiene aproximadamente un 82% de rendimiento a etileno empleando etano como materia prima frente a un 30% cuando se emplea nafta. La razón por la cual los *crackers*, sobre todo en Europa y Asia-Pacífico, emplean nafta como alimentación se debe a que resulta más fácil y barato transportarlo largas distancias y por lo tanto más accesible. Aunque, como se explicará con detalle en la sección 1.3, la capacidad creciente de disponibilidad de etano a bajo precio derivado de la explotación de *shale gas*, que en la actualidad proviene principalmente de Estados Unidos, ha hecho que la producción de etileno a partir de la nafta esté siendo reemplazada por el uso de alimentaciones más ligeras como el etano [1].

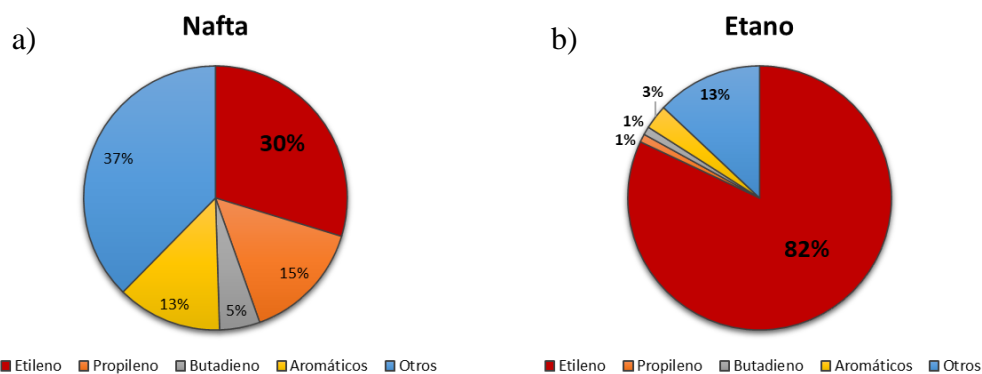


Figura 1.2. Rendimientos en % en peso de los *steam crackers* según el tipo de alimentación, (a) nafta, (b) etano.

A escala industrial, el etano se extrae mediante la separación de los componentes líquidos del gas natural. El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos ligeros, cuyo principal componente es el metano, abarcando aproximadamente el 70-90% de su composición, mientras que el porcentaje restante lo componen los líquidos del gas natural (LGN) (también conocidos como condensados) principalmente etano ($\approx 0,1 - 11,4 \%$), propano ($\approx 0,1 - 3,7 \%$) y butano ($<0,7 \%$). Es por excelencia el combustible fósil con menor impacto medioambiental además del más abundante. Debido a su alta relación H/C, tras su combustión produce comparativamente menos gases de efecto invernadero ya que emite mucho menos CO_2 a la atmosfera que el carbón y el petróleo, alrededor de 40-50% y 30% menos, respectivamente. Además, también genera muchas menos emisiones de gases contaminantes tales como SO_2 , NO_x y prácticamente no contiene materia particulada. En concreto, las emisiones de SO_2 en su combustión son de aproximadamente entre 70 y 1.500 veces menores que las del carbón y 2.500 veces

menor que la del petróleo. En cuanto al NO_x , genera aproximadamente un 50% y 60% menos que el carbón y el petróleo, respectivamente. Tanto el SO_2 como los NO_x , por su carácter ácido contribuyen a la lluvia ácida y los NO_x además también contribuyen a la formación del smog fotoquímico. No obstante, se debe destacar que el metano es un gas de efecto invernadero muy dañino dado que es aproximadamente 23 veces más potente que el CO_2 . Por lo tanto, si se dan fugas de este gas durante el proceso de perforación de los pozos, extracción, o en el transporte esto supondría una contribución significativa a las emisiones de gases de efecto invernadero y por tanto al calentamiento global [4].

Independientemente de la fuente de alimentación empleada en las unidades de *steam cracking* para la producción de etileno, este proceso tiene múltiples inconvenientes, que incluyen un alto consumo de energía, la formación de coque y emisiones significativas de CO_2 y NO_x [5-8]. En este sentido, cabe destacar que además del craqueo térmico en fase vapor con hidrocarburos, el etileno también puede producirse a través de tecnologías alternativas a los procesos industriales actuales como son la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano [5,9,10] o el acoplamiento oxidativo de metano (OCM) [1,11-13].

En los últimos años, debido a la disminución de las reservas de petróleo y al creciente aumento de conciencia ambiental ligada a los problemas asociados al cambio climático, ha aumentado notablemente el interés sobre estos procesos alternativos a los de *steam cracking* convencionales. Se han intensificado los esfuerzos desde la investigación académica e industrial con el fin de optimizar las condiciones de operación, en particular en el diseño de una adecuada configuración de reactor, y en el desarrollo de catalizadores de alta actividad y selectividad. Lamentablemente, por el momento la industria química está invirtiendo poco en estas tecnologías alternativas dado que los rendimientos a etileno reportados en dichas investigaciones aún son insuficientes para garantizar su viabilidad económica, haciendo que la aplicación industrial todavía no sea posible [1].

1.2. Posibles escenarios futuros para la producción sostenible de etileno

El gas natural, a pesar de ser una fuente de energía menos contaminante que el petróleo y el carbón, sigue siendo un combustible fósil y como tal emite importantes

cantidades de gases de efecto invernadero a la atmósfera (CO₂ y CH₄, este último por escapes durante el proceso de extracción y/o transporte). Además, aunque las reservas mundiales de gas son relativamente abundantes, es un recurso no renovable y por lo tanto finito. Esto, sumado a que la demanda mundial de energía primaria, liderada por el uso de combustibles fósiles, (ver Figura 1.3) y las emisiones globales CO₂ siguen aumentando año tras año, plantea un escenario futuro desalentador si no se invierte pronto esta tendencia al alza, sobre todo teniendo en cuenta que la tasa global de crecimiento poblacional también seguirá aumentando y, por tanto, las necesidades energéticas futuras de la sociedad.

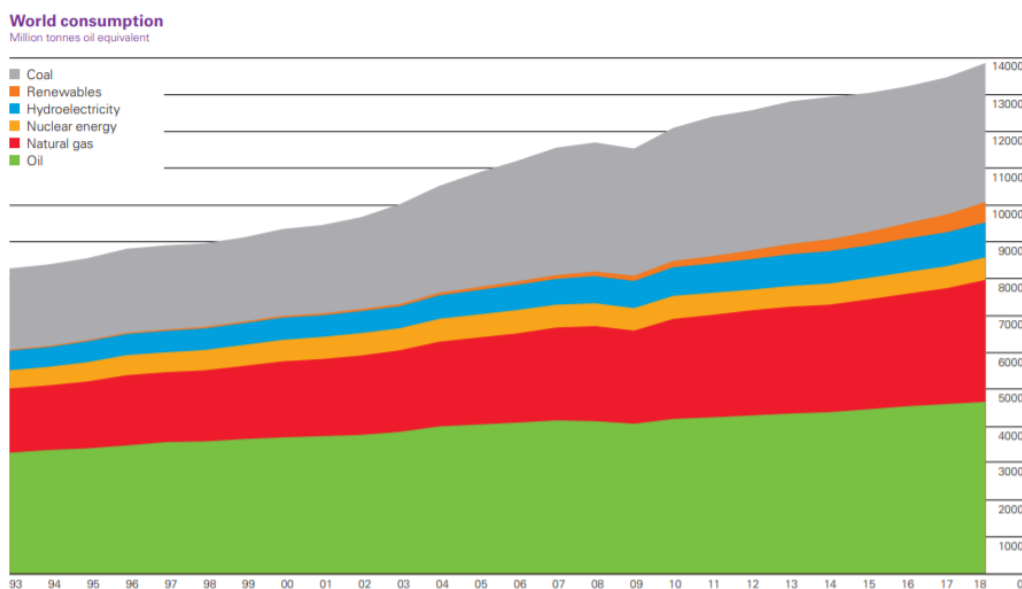


Figura 1.3. Consumo de energía global en millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) desde el año 1993 al 2018. Fuente [14].

Según un informe publicado recientemente por la compañía BP [14], en el año 2018 el consumo mundial de energía primaria creció a una tasa del 2.9%, siendo ésta la más alta registrada desde el 2010. De hecho, el gas natural contribuyó en más de un 40% a dicho aumento. En cuanto a las emisiones de CO₂ procedentes del sector energético, el informe revela que en 2018 crecieron en un 2.0%, representando el crecimiento más rápido si se tienen en cuenta los datos registrados de los siete años anteriores.

Si bien en las últimas décadas ha habido un aumento en la preocupación por el cambio climático y el agotamiento de los combustibles fósiles, con soluciones centradas principalmente en la aplicación de normativas más estrictas, impuestos a los países más

contaminantes, y subsidios a las empresas que elaboren productos más “verdes”, los datos ponen de manifiesto que dichos esfuerzos son insuficientes, ya que la situación ambiental del planeta sigue empeorando. Ante este panorama, es difícil no darse cuenta de que se requieren de soluciones más drásticas y de manera cada vez más acuciante, y que estas soluciones probablemente vendrán de la mano de un aumento decisivo en la implementación industrial de tecnologías que permitan un desarrollo sostenible a partir de recursos renovables.

En lo referente a la generación de etileno a partir de fuentes renovables como transición hacia sistemas de producción limpios y sostenibles, el futuro parece realmente prometedor. En este sentido, hay actualmente dos vías de investigación a destacar, aquellas que emplean como materia prima el CO₂ y las que emplean biomasa. En los siguientes subapartados 1.2.1 y 1.2.2 se describen brevemente estos procesos. No obstante, si bien hay perspectivas de establecer dichas tecnologías alternativas sostenibles que sustituyan el uso de gas natural o nafta como materia prima para la producción de etileno, lamentablemente por el momento su implementación industrial no parece que vaya a suceder en un corto-medio plazo. De hecho, en la actualidad el auge que está teniendo el gas natural a nivel mundial (ver sección 1.3) parece ralentizar los esfuerzos dirigidos al desarrollo tecnológico e inversión económica que exige una implementación inmediata de alternativas renovables que permitan combatir el avance del cambio climático.

1.2.1. Hidrogenación de CO₂ a olefinas ligeras C₂-C₄

La valorización del CO₂ capturado para su uso como fuente renovable de energía está emergiendo como un reto tecnológico sostenible de elevadísimo potencial. Por una parte, contribuiría a mitigar la presencia de CO₂ en la atmósfera, y por tanto a disminuir el impacto ambiental derivado de las emisiones de este gas de efecto invernadero. Por otra parte, su utilización como materia prima para la síntesis de combustibles o productos químicos de valor añadido supondría una alternativa a los productos derivados de los combustibles fósiles [15,16].

A este respecto, un proceso prometedor consiste en la hidrogenación catalítica de CO₂ a metanol y la posterior conversión del metanol a olefinas ligeras C₂-C₄. El CO₂ es una molécula muy estable, por lo que la energía de activación en las reacciones que implican su conversión es muy elevada. Por ello, uno de los principales desafíos para el

avance de la hidrogenación de CO₂ es el desarrollo de catalizadores activos capaces de activar tanto el H₂ como el CO₂ [15]. Así pues, se han publicado numerosos trabajos para llevar a cabo la hidrogenación catalítica de CO₂ a metanol. Cabe destacar el uso de catalizadores Cu/ZnO/Al₂O₃ [17], CeO_x/Cu y Cu/CeO_x/TiO₂ [18], Cu-ZnO [19] y Ni-Ga, [20] los cuales han mostrado una elevada actividad catalítica.

Sin embargo, es importante resaltar que, dado que el hidrógeno no se encuentra en estado libre en la naturaleza, éste tiene que ser producido a partir de una fuente primaria de energía. Generalmente se produce mediante el proceso de reformado del gas natural. No obstante, para que la valorización del CO₂ mediante su hidrogenación a metanol sea un proceso sostenible, el hidrógeno debería obtenerse mediante electrólisis de agua o a partir de biomasa, por ejemplo, mediante procesos de gasificación empleando energía renovable. La biomasa lignocelulósica es una opción interesante, ya que no compite con los cultivos alimentarios.

En cuanto a la producción de olefinas ligeras a partir de metanol (proceso MTO), se han estudiado distintos tipos de catalizadores zeolíticos, principalmente ZSM-5 y SAPO-34 [21]. No obstante, la selectividad a etileno es significativamente mayor con los catalizadores SAPO-34 [22], mientras que con catalizadores ZSM-5 aumenta la selectividad a propeno [21,23]. Lamentablemente, cabe resaltar que, aunque estos catalizadores presentan una alta actividad catalítica y selectividad hacia olefinas ligeras, sufren una rápida desactivación debido a la deposición de coque [21,23].

Por otra parte, sería incluso más interesante desarrollar procesos catalíticos que permitan reducir el número de etapas empleando catalizadores bifuncionales, capaces de realizar conversiones de forma directa, en un solo paso, a través de reacciones en cascada. Hoy en día, el desarrollo de catalizadores bifuncionales selectivos que, a partir de reacciones en tándem, lleven a cabo la activación e hidrogenación del CO₂ seguido de un proceso selectivo de acoplamiento C-C para producir las olefinas ligeras C₂-C₄ sigue siendo un reto. Uno de los principales problemas a abordar, que afecta a la actividad y estabilidad de estos catalizadores bifuncionales, es el vapor de H₂O formado durante la hidrogenación de CO₂ a metanol. El H₂O generada inhibe fuertemente la reacción de formación de enlaces C-C y favorece la desactivación del catalizador [15,16].

En este sentido, recientemente se han reportado distintos catalizadores bifuncionales que permiten llevar a cabo la hidrogenación directa de CO_2 a olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ exhibiendo una elevada estabilidad y selectividad. Así, mediante el uso de un catalizador bifuncional $\text{ZnZrO}/\text{SAPO-34}$, Li y col. [15] obtuvieron selectividades a olefinas ligeras $\text{C}_2\text{-C}_4$ de hasta un 80-90% en peso. Este catalizador fue preparado a partir de una solución de ZnO-ZrO_2 y una zeolita SAPO-34 modificada con Zn. Resultados similares en cuanto a la selectividad a olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ fueron publicados por Gao y col. [16] empleando un catalizador bifuncional basado en un óxido compuesto de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y zeolita SAPO-34 a conversiones de CO_2 de 35% aproximadamente. Además, como muestra la Figura 1.4, este catalizador no evidenció signo alguno de desactivación en 150 h, mostrando así un potencial prometedor para futuras aplicaciones industriales.

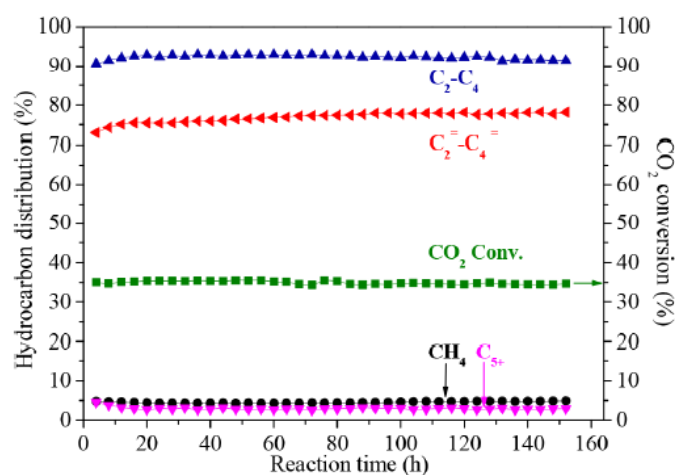


Figura 1.4. Comportamiento catalítico de la hidrogenación directa de CO_2 a olefinas ligeras $\text{C}_2\text{-C}_4$ empleando un catalizador $\text{Ir-Zr}/\text{SAPO-34}$. Reproducido con permiso de ref. [16]. Copyright (2018) American Chemical Society.

1.2.2. Gasificación de biomasa a gas de síntesis y su conversión a olefinas ligeras

La generación de gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) a partir de la gasificación de la biomasa y su posterior conversión a olefinas ligeras, es otra posible ruta que también se presenta como una alternativa muy atractiva en la producción sostenible de etileno [24]. La gasificación de biomasa de origen lignocelulósico tiene un elevado potencial como fuente sostenible para la producción de hidrocarburos debido a la flexibilidad de la materia prima y al balance neutro en emisiones de CO_2 [23].

El gas de síntesis se puede convertir a olefinas ligeras a partir de un proceso indirecto, es decir en varias etapas, o directo. A través de la ruta indirecta, el metanol se sintetiza empleando principalmente un proceso catalítico con catalizadores ZnO/CrO₃, siendo necesarias para la reacción altas temperaturas y presiones [25,26]. A continuación, se lleva a cabo el proceso de metanol a olefinas (MTO), análogo al mencionado en el apartado anterior 1.2.1, donde se emplean catalizadores SAPO-34 para dirigir la reacción a la producción de etileno [21,23].

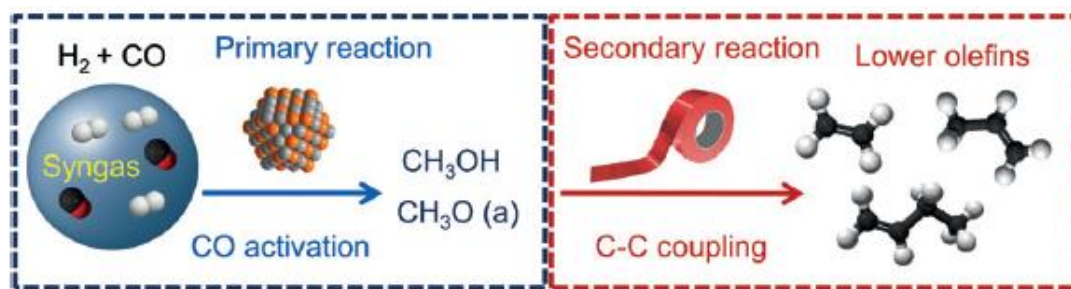


Figura 1.5. Producción directa de olefinas ligeras C₂-C₄ a partir del gas de síntesis a través del acoplamiento de la reacción de síntesis de metanol y metanol a olefinas mediante la integración de dos tipos de centros activos. Reproducido de la ref. [27] Copyright © [2016] John Wiley & Sons Ltd.

Al igual que para el proceso mencionado en el apartado anterior, el desarrollo de procesos catalíticos que permitan realizar conversiones de forma directa, en un solo paso, es altamente deseable en términos de coste y eficiencia energética. En cuanto a la ruta directa de gas de síntesis a olefinas existen varias posibilidades. El proceso Fischer-Tropsch, para la producción de hidrocarburos líquidos (gasolina, keroseno, gasoil y lubricantes) a partir de gas de síntesis, también puede emplearse para la producción de olefinas ligeras C₂-C₄. A partir de este proceso, conocido como Fischer-Tropsch a olefinas (FTO), se obtiene una distribución ancha de hidrocarburos que se ajusta al modelo de Anderson-Schulz-Flory. Sin embargo, de acuerdo con esta distribución, la selectividad máxima a hidrocarburos C₂-C₄ (tanto olefinas como parafinas) está limitada al 58 % en peso [24,27,28]. Lamentablemente, a día de hoy, este proceso no tiene aplicación comercial debido a la baja selectividad a olefinas ligeras C₂-C₄, a su elevada producción de metano y a la baja estabilidad mecánica y química de los catalizadores estudiados [23,24]. Se han reportado sistemas catalíticos basados en diferentes metales como Fe, Co, Ni y Ru, siendo el de mayor potencial el hierro por su reducido coste, mayor selectividad a olefinas ligeras y menor producción de metano

[23,24]. A fin de maximizar la selectividad a olefinas muchos grupos de investigación se han centrado en la modificación de los soportes y la adición de promotores [23,24]. En este sentido, cabe resaltar un trabajo publicado por de Jong y col. [29] donde reportaron selectividades a olefinas ligeras del 61% en peso empleando catalizadores de Fe con promotores de Na/S y α -alúmina o nanofibras de carbono como soporte.

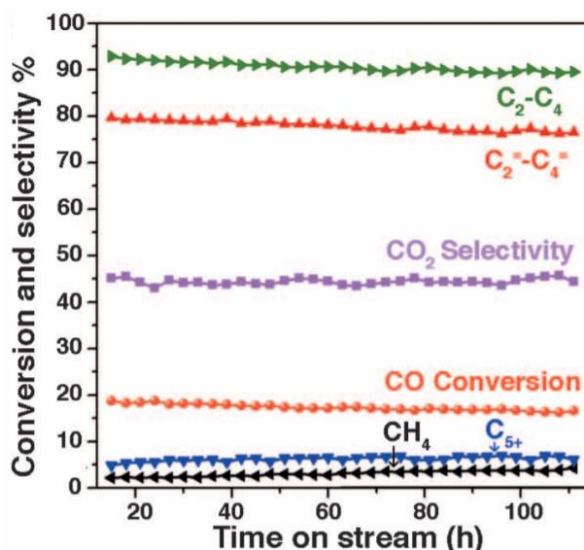


Figura 1.6. Comportamiento catalítico de conversión directa de gas de síntesis a olefinas ligeras C₂-C₄ empleando un catalizador bifuncional ZnCrO_x/MSAPO. De ref [28]. Reproducido con permiso de AAAS.

Por otra parte, la otra ruta descrita para llevar a cabo la conversión directa de gas de síntesis a olefinas ligeras se basa en el empleo de catalizadores bifuncionales tipo OXO-ZEO (óxido-zeolita), que separa la activación de CO y el acoplamiento C-C en dos tipos de centros activos diferentes, pero con propiedades complementarias [27,28]. El CO y el H₂ se activan sobre superficie de un óxido parcialmente reducible formando el metanol, mientras que el acoplamiento selectivo C-C para formar olefinas C₂-C₄ tiene lugar dentro del entorno confinado de los poros de una zeolita con sitios ácidos. Mediante el uso de estos catalizadores bifuncionales es posible romper con la distribución Anderson-Schulz-Flory observada en el proceso FTO y por tanto aumentar la selectividad a olefinas ligeras. De entre los distintos catalizadores bifuncionales estudiados resaltamos el catalizador ZnCrO_x/MSAPO [28], para el que se reportaron selectividades a olefinas C₂-C₄ del 80% en peso a una conversión estable de CO de 17% (ver Figura 1.6), y el catalizador Zr-Zn/SAPO-34 [27] con selectividades a olefinas ligeras del 74% a una conversión de CO de 11%.

1.3. La revolución del shale gas

En la actualidad, los depósitos de gas natural provenientes de fuentes no convencionales conocidos como gas de esquisto (o *shale gas*) están tomando un rol protagónico a nivel mundial, a pesar de que no muchos años atrás la extracción de estos reservorios se consideraba económicamente inviable. El *shale gas* se encuentra ubicado entre los poros y fisuras de ciertas rocas sedimentarias de grano fino y se extrae de zonas de mucha profundidad. Su baja permeabilidad no permite la migración del gas a zonas de más fácil extracción. Este gas no convencional posee las mismas cualidades que el gas natural y por tanto sus aplicaciones industriales son exactamente las mismas, lo único que varía es su ubicación y las técnicas necesarias para su extracción ya que es más difícil de extraer que el gas convencional. La revolución del *shale gas*, que de hecho advierte un vuelco a gran escala del mapa energético, se debe a los recientes avances tecnológicos de las últimas dos décadas dirigidos a mejoras en los métodos de extracción que han permitido la rentabilidad económica de su explotación mediante el empleo de dos nuevas técnicas complementarias, el perforado horizontal y la fractura hidráulica [30].

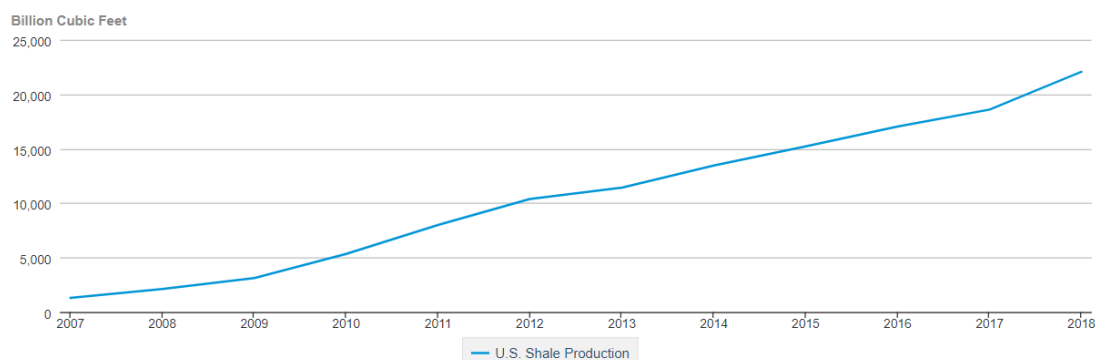


Figura 1.7. Producción de *shale gas* en Estados Unidos. Fuente [32].

Por ende, al considerar el *shale gas* como alternativa viable de extracción, se ha producido un notable aumento de las reservas mundiales de gas natural, lo que, en particular, está dando a Estados Unidos una renovada influencia en el sector energético global y en la industria petroquímica dada la gran cantidad de reservas que tienen de este “commodity” en su territorio [31]. De acuerdo con recientes estadísticas, la producción de gas esquisto en los Estados Unidos ha experimentado un notable aumento en la última década (ver Figura 1.7), y la previsión futura es que seguirá aumentando [13,32]. En dicho país, la infraestructura para llevar a cabo la exploración,

explotación y producción de gas de esquisto se halla en la actualidad totalmente consolidada. De hecho, gracias a ello ha pasado de ser un país importador de gas natural, como España, a posicionarse como un potencial exportador de gas natural procedente de fuentes no convencionales.

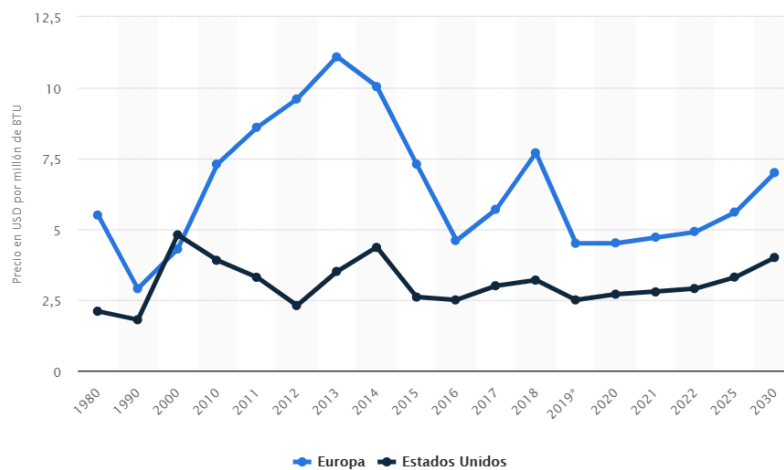


Figura 1.8. Evolución del precio del gas natural en Estados Unidos y Europa entre los años 1980-2018, así como una previsión para el periodo comprendido entre 2018-2030. Fuente [33].

Como cabía esperar, el impacto que tiene el notable aumento de la producción de *shale gas* en Estados Unidos ha propiciado la bajada de precios, posicionando a Estados Unidos como potencia energética competitiva y autosuficiente. En la Figura 1.8 se puede constatar que en Estados Unidos el precio del gas natural entre los años 2000 y 2012 descendió aproximadamente en un 50% (de 4.8 a 2.3 USD/mBTU, respectivamente), mientras que en ese mismo periodo se incrementó el precio a más del doble en Unión Europea (de 4.3 a 9.6 USD/mBTU, respectivamente). De hecho, el precio del gas en la Unión Europea es en la actualidad casi el doble de caro en comparación con Estados Unidos (Figura 1.8) (4.5 a 2.7 USD/mBTU, respectivamente). Por otra parte, dicho panorama actual, también ha provocado que Rusia, que ha sido durante el siglo XX y principios del XXI el líder mundial en producción de gas natural y el principal abastecedor de este recurso a la Unión Europea, haya sido desbancada por Estados Unidos que desde 2009 lidera la producción mundial de dicho recurso.

Además, el boom del *shale gas* ha propiciado la expansión en la producción de líquidos de gas natural (LGN) como el etano, haciendo que en la actualidad los *crackers* en Estados Unidos que emplean etano como materia prima sean económicamente más competitivos que los *crackers* que alimentan nafta en Asia y Europa. De hecho, se está

produciendo mucho más etano del que actualmente los *crackers* de etileno en Estados Unidos pueden consumir, por lo que el exceso se deja en el gas natural y se quema como combustible. Debido a este exceso de etano y su competitividad frente a la nafta, muchas compañías petroleras están construyendo en Estados Unidos nuevos *crackers* para aprovechar el etano proveniente del *shale gas* empleándolo como alimentación; Chevron Phillips, ExxonMobil, Shell, Sasol, entre muchas otras.

Debido al panorama expuesto, se está tratando de establecer la cantidad de reservas de este *commodity* existentes en otras partes de mundo, aparte de en Estados Unidos. Otros países como Canadá, China y Argentina también son en la actualidad productores de *shale gas* aunque, por el momento, con una producción comercial de menor escala. Numerosas estimaciones de la cantidad global de este recurso gasífero han sido publicadas en los últimos años, no obstante, estos datos no son del todo fiables y varían continuamente con el tiempo y según la fuente debido a la falta de datos precisos acerca de las reservas potencialmente recuperables probadas como los recursos prospectivos (es decir, los estimados pero no descubiertos) en las actuales condiciones económicas y tecnológicas. [35,36]. En el mapa que se muestra en la Figura 1.9 se puede apreciar fácilmente que, además de la abundancia de *shale gas*, el reparto llega a extenderse prácticamente por todo el mundo llegando a estar presente en todos los continentes. Esta perspectiva geográfica, posibilita que muchos países sean poseedores de un gran potencial en este recurso, en comparación con los yacimientos convencionales de petróleo donde buena parte de ellos están concentrados en Oriente Medio. La estimación realizada por EIA [34] de los recursos globales técnicamente recuperables de gas de esquisto es de alrededor de 7,576.6 TCF (lo que equivale a 214.5 billones de metros cúbicos). Este valor, si consideramos el año 2016 como año de referencia, representa aproximadamente 61 años de consumo mundial de gas natural [34].

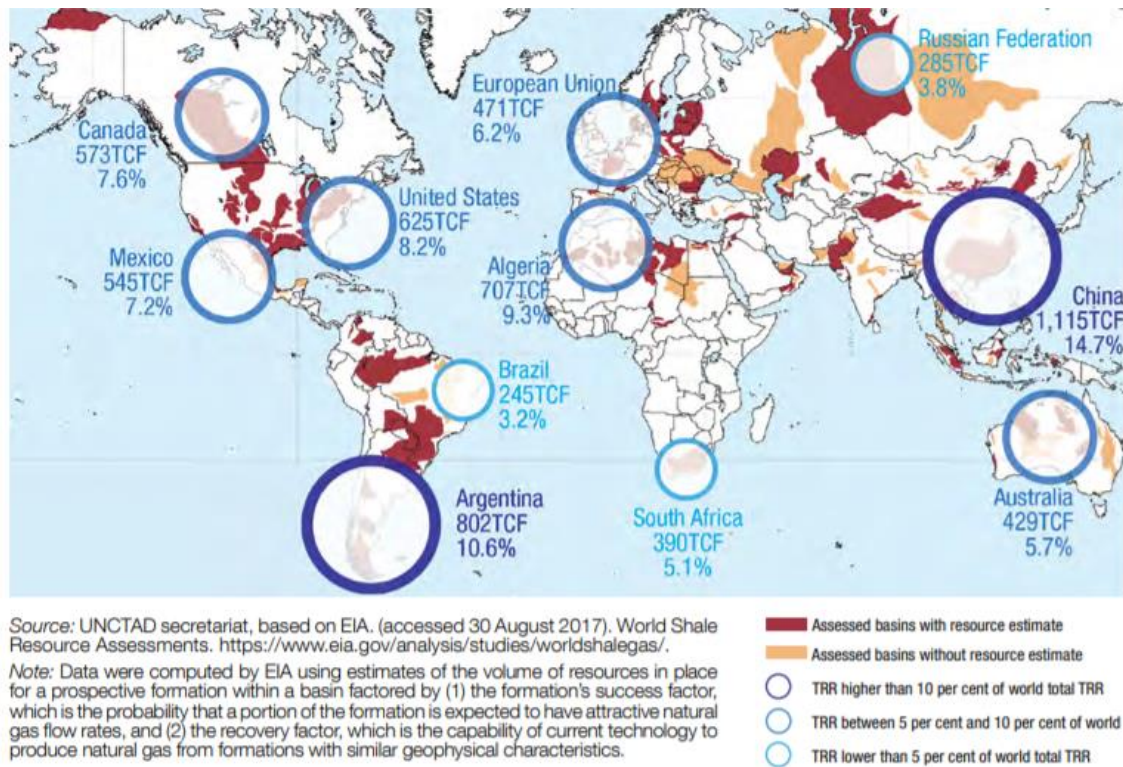


Figura 1.9. Mapa que muestra la evaluación de los recursos mundiales de gas de esquisto en unidades TCF americanos (TCF, acrónimo inglés de Trillion Cubic Feet) y porcentaje de recursos mundiales técnicamente recuperables. Fuente [34]. *Nota: Un trillón americano equivale a 10^{12} por lo tanto la equivalencia española sería un billón (millón de millones). TRR es el acrónimo en inglés de “Technically Recoverable Resources” y por tanto los reservorios susceptibles de ser explorados y explotados con la tecnología actual mediante fracking.

Por consiguiente, para mantener la competitividad entre las industrias y reducir la dependencia energética, algunos expertos afirman que la Unión Europea, con una estimación de reservas técnicamente recuperables que se cifran en 13,3 billones de metros cúbicos (471 TCF americanos), debería promover y acelerar la exploración de *shale gas*. Sin embargo, una dificultad añadida es que en la Unión Europea los derechos minerales son propiedad del estado, además de que la regulación medioambiental es mucho más estricta que en Estados Unidos. En este sentido, aunque podría suponer una ventana para rebajar los desequilibrios energéticos globales, muchos grupos ecologistas y agrupaciones de la sociedad civil de distintos países de la Unión Europea, entre ellos España, descartan sistemáticamente de entrada una actividad como el *fracking* para llevar a cabo una evaluación preliminar de los recursos prospectivos de *shale gas*. Esto se debe a los potenciales riesgos medioambientales asociados con el *fracking* debido a la inyección de cantidades masivas de agua a presión acompañada de arena y una pequeña proporción de aditivos químicos (entre ellos: ácido clorhídrico, bactericidas,

inhibidores de corrosión, estabilizantes de arcillas, gelificantes, fluidificantes, etc). Entre los riesgos a destacar se encuentran la contaminación de acuíferos subterráneos debido a la migración de componentes químicos tóxicos a través del subsuelo y de gas metano, sismicidad inducida, requerimiento de grandes cantidades de agua y emisiones de contaminantes a la atmósfera como por ejemplo escapes de metano y CO₂.

1.3.1. *Shale gas* y su impacto en el mercado de etileno

Obviamente, el coste de la producción de etileno está estrechamente ligado al coste de la materia prima empleada, y, esto último a su vez está fuertemente influenciado por la disponibilidad de la misma. Por ende, teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, no es de extrañar que gracias a la abundancia propiciada por la irrupción del *shale gas*, la amplia disponibilidad actual de etano barato empleado como insumo de base en la obtención de etileno, genera una ventaja competitiva asegurando un suministro de etileno consistente y con un coste de producción bajo. En efecto, la Figura 1.10 muestra como Estados Unidos ha ganado competitividad respecto a la Unión Europea evidenciando una clara tendencia en el desacople del coste de producción de etileno coincidente con el auge de la producción de gas de esquisto en Estados Unidos en 2008 (Figura 1.8).



Figura 1.10. Coste promedio (\$/tn) del etileno en EEUU y la UE desde el año 2008 al 2018. Fuente [37].

Este coste significativamente menor para producir etileno gracias al exceso de etano proveniente del auge del *shale gas* y su mayor empleo en los *crackers*, ha impulsado enormemente las capacidades productivas del mercado de etileno [38].

1.4. Sector petroquímico de los derivados de etileno

Por todo lo descrito anteriormente, los datos apuntan que esta sobrecapacidad en la producción de etileno a bajo coste podría suponer a corto-medio plazo un importante incentivo para aumentar las inversiones en el amplio sector petroquímico de los derivados de etileno en todo el mundo. De hecho, la importancia económica del etileno radica fundamentalmente en su carácter de proveedor de materia prima de base de uso difundido para la industria petroquímica. La elaboración de un vasto conjunto de productos químicos e intermedios con multitud de aplicaciones industriales se lleva a cabo en la actualidad a partir de diversas reacciones químicas que emplean etileno [39,40]. A continuación, se detallan algunos de los productos clave que derivan de él.

- La polimerización de etileno para la producción de plásticos de polietileno. El polietileno consume el 60% de la producción mundial de etileno.
- La oligomerización de etileno para la obtención de olefinas superiores y alfa olefinas lineales.
- La oxidación de etileno para la producción de óxido de etileno y sus derivados como el etilenglicol, así como para la obtención de acetaldehído.
- La halogenación de etileno para la producción de dicloruro de etileno empleado para obtener PVC (policloruro de vinilo).
- La alquilación de etileno para la producción de etilbenceno y etiltolueno.
- La hidratación de etileno para la producción de etanol.

1.5. Aplicaciones de la oligomerización industrial de etileno

De entre todas las aplicaciones industriales expuestas en el apartado anterior, en la presente tesis doctoral nos hemos centrado en el estudio de la oligomerización de etileno. Las α -olefinas lineales (AOL), cuya fórmula química es C_xH_{2x} , son hidrocarburos lineales insaturados con un doble enlace entre el primer y segundo átomo de carbono, es decir en la posición primaria o alfa (α). Estas olefinas juegan un papel transcendental en nuestra sociedad ya que son de vital importancia debido a su empleo como intermedios clave en números procesos químicos comerciales.

Según recientes informes [41], en 2018 el valor del mercado global de alfa-olefinas lineales se estimó en 8,26 mil millones de dólares y se prevé que tanto el

consumo mundial como la capacidad productiva de AOL crecerá a una tasa anual promedio de aproximadamente 4.8% durante los años 2019 al 2024, impulsado principalmente por Estados Unidos y China. En cuanto a regiones, Estados Unidos encabeza el mercado global de AOL siendo el mayor productor y consumidor representando el 40% del consumo total mundial en 2019, seguido por Europa que también representa una proporción significativa del consumo (Figura 1.11).

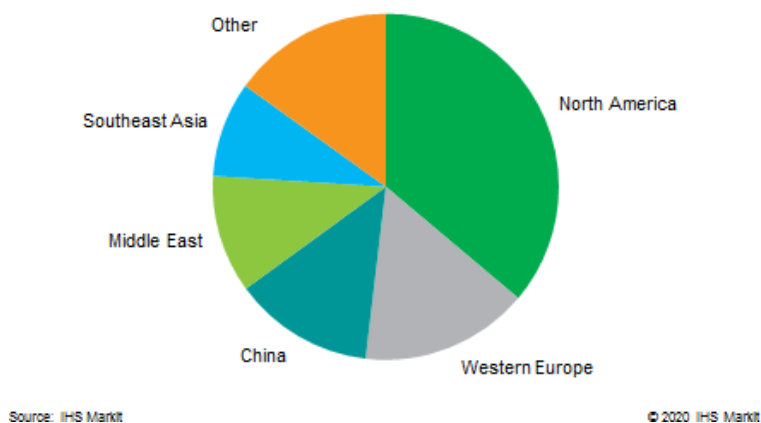


Figura 1.11. Consumo mundial de α -olefinas lineales en 2019. Fuente [41].

Referente a las aplicaciones de estas olefinas, representan una familia de componentes versátiles cuyos principales campos de aplicación industrial están ligados a la producción de polietileno (C_4 - C_8), lubricantes sintéticos (C_{10} - C_{12}), detergentes (C_{12} - C_{16}). Como muestra la Figura 1.12, su mayor segmento de aplicación, representando alrededor del 57% de la cuota de mercado de las AOL, es su empleo como co-monómeros en la producción polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y de alta densidad (HDPE) donde se precisa entre un 8-10% y un 2-4% de co-monómeros, respectivamente. Estos tipos de polietileno se obtienen por co-polimerización de etileno con alfa-olefinas lineales de cadena corta C_4 - C_8 obteniendo así un polímero lineal con ramificaciones laterales cortas con el fin de mejorar su temperatura de fusión y su resistencia a la tracción y al agrietamiento.

La diversidad y versatilidad en el mercado de estas poliolefinas es enorme debido a su elevado consumo, ya que son necesarios para la producción de una gran variedad de productos fundamentales en la vida cotidiana (por ejemplo, para la fabricación de bolsas y envoltorios de plástico, tapas, botellas, tubos, frascos farmacéuticos y cosméticos, contenedores, tuberías flexibles, revestimiento de cables, embalajes de alimentos, piezas de coche, accesorios, juguetes etc.). Por consiguiente, presentan una

amplia incorporación en multitud de sectores comerciales tan dispares como la industria de empaque y almacenamiento, construcción, automoción, medicina, etc.

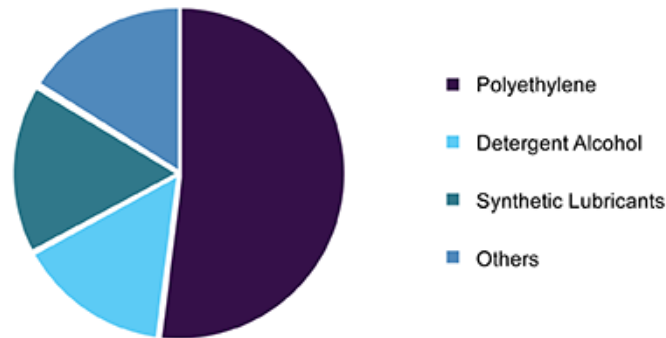


Figura 1.12. Demanda de AOL 2018 según su aplicación. Fuente [42].

1.6. Oligomerización de etileno dirigida a la obtención de combustibles líquidos

Además de las aplicaciones industriales antes mencionadas, otro campo de aplicación que podría verse potenciado en un futuro próximo es el de los procesos de gas a líquidos (GTL), aunque por el momento su interés es puramente académico. En la actualidad, nos encontramos en un complejo escenario marcado por la necesidad de satisfacer la creciente demanda de combustibles de automoción cuando el inminente declive de la producción de petróleo convencional hace prever una situación a corto-medio plazo de encarecimiento de los precios y finalmente un posible desabastecimiento. Esto, unido al aumento de las regulaciones medioambientales hace que la búsqueda de rutas energéticas alternativas al petróleo convencional sea una prioridad acuciante de interés mundial. Por lo tanto, la posibilidad de utilizar la oligomerización de etileno como ruta catalítica para la obtención de oligómeros líquidos en el rango de la gasolina (C_5-C_{11}) y diesel ($C_{12}-C_{22}$) (precursores de combustibles sintéticos) sería una alternativa energética tremendamente interesante ya que supondría una ruta potencial hacia la diversificación de fuentes de combustible. Por un lado, esta posible aplicación industrial futura podría reducir significativamente el coste del combustible de los vehículos convencionales además de que no supondría la necesidad de modificar los componentes internos de los vehículos. También se debe destacar que a partir de este proceso se pueden obtener combustibles sintéticos mucho más respetuosos con el medio ambiente ya que no contienen compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno.

En efecto, en los últimos años este campo ha experimentado una creciente labor de investigación. En este sentido, el proyecto europeo OCMOL (acrónimo de *Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids*) financiado por el Séptimo Programa Marco de Investigación y Desarrollo Tecnológico, comenzó en 2009 y finalizó en 2014 y fue concebido para proporcionar una ruta alternativa GTL no convencional, particularmente apropiada para la valorización y explotación de pequeñas reservas inexploradas de gas natural, incluyendo el gas de esquisto [43]. De hecho, aproximadamente un tercio de las reservas mundiales de gas natural son pequeñas y remotas reservas que siguen hoy en día inexploradas debido a las elevadas inversiones requeridas por las tecnologías convencionales GTL como por ejemplo la síntesis de Fischer-Tropsch (FT). A menudo estas remotas reservas de gas natural son quemadas porque los costes de construcción de oleoductos y plantas de procesamiento son prohibitivamente elevados. A grandes rasgos, el proceso propuesto en este proyecto OCMOL consiste en el acoplamiento oxidativo de metano (OCM) para obtener principalmente etano y etileno además de los productos de combustión. Posteriormente, el etileno obtenido del reactor OCM es oligomerizado con el fin de producir combustibles sintéticos líquidos, limpios y fácilmente transportables además de productos de alto valor añadido para la industria petroquímica. Para llevar a cabo este proceso una de las etapas clave consiste en el desarrollo de catalizadores heterogéneos que permitan llevar a cabo la oligomerización de etileno de manera eficiente y estable, bajo condiciones moderadas de operación y con elevadas productividades a oligómeros líquidos.

Además, cabe resaltar que la producción industrial de hidrocarburos líquidos a partir de gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) mediante el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch (FT) genera una distribución muy amplia hidrocarburos lineales, generalmente entre C_1 - C_{40} y siguiendo un modelo Anderson-Schultz-Flory (ASF). Esto obliga a que después para mejorar la calidad de los productos FT sean necesarios procesos de separación, hidrocrqueo, reformado, isomerización, etc, lo que implica un elevado coste energético adicional. En cambio, mediante la optimización de los procesos catalíticos de oligomerización de etileno es posible dirigir la reacción a la obtención de una distribución más estrecha, que no se ajuste a un modelo ASF, aumentando así las selectividades a los productos deseados.

De hecho, este mismo enfoque empleando el acoplamiento oxidativo de metano a etileno seguido de su oligomerización a combustibles líquidos y productos de interés para la industria petroquímica se está llevando a cabo a escala de planta piloto desde 2015 por la compañía americana Siluria Technologies, con sede en Silicon Valley [44]. Esta empresa cuenta con 120 millones de dólares de capital riesgo inyectado por la compañía Saudi Aramco y el cofundador de Microsoft, Paul Allen, entre otros. En la actualidad, el estudio se centra por una parte en replicar todos los experimentos y resultados de su planta piloto en La Porte, Texas, donde se lleva a cabo el proceso OCM y por otra parte de su planta piloto en Menlo Park, California, donde tratan de idear catalizadores potenciales que permitan oligomerizar el etileno en combustibles líquidos sintéticos. La empresa espera demostrar a sus inversores su plan de negocio desde una perspectiva de viabilidad económica y financiera del proceso a escala comercial con el objetivo de abrir sus primeras plantas industriales en los próximos años.



Figura 1.13. Planta piloto en La Porte, Texas, de la compañía americana Siluria Technologies.

Por otra parte, en este punto cabe mencionar que la oligomerización de olefinas ligeras en el rango C_3 - C_5 ya representa en la actualidad una importante ruta industrial para la producción de combustibles líquidos sintéticos libres de azufre y aromáticos [45,46]. En este caso, el proceso se lleva a cabo mediante catálisis ácida sólida (por ejemplo, mediante el empleo de zeolitas H-ZSM-5, H-ZSM-22, H-Y y H-Beta, entre otras) de modo que el mecanismo de oligomerización implica la protonación de los alquenos y la formación de iones carbenio [47,48]. Sin embargo, en el caso de la oligomerización de etileno, un proceso catalítico puramente ácido implica la formación de carbocationes primarios inestables y por tanto requiere de condiciones de reacción

mucho más severas para su activación en comparación con aquellas empleadas para oligomerizar olefinas C₃-C₅ [47]. De hecho, se ha demostrado que la oligomerización de etileno sobre catalizadores puramente ácidos apenas ocurre a temperaturas inferiores a 300 °C [49,50]. Como resultado, para obtener elevadas conversiones bajo condiciones de operación moderadas los catalizadores empleados para oligomerizar etileno precisan de un metal de transición que se deposita sobre un soporte ácido [47,49,50]. Como se explicará más adelante en la sección 1.11.3, estos catalizadores ácidos bifuncionales basados en metales de transición no siguen un mecanismo de carbocationes.

1.7. Breve reseña histórica: Catalizadores de oligomerización / polimerización de etileno

Los primeros avances hacia el control de las reacciones de dimerización, oligomerización y polimerización de olefinas ligeras mediante el uso de catalizadores basados en metales de transición fueron dados en la década de 1950 por el químico alemán Karl Ziegler. Descubrió los primeros catalizadores para llevar a cabo la polimerización de etileno bajo condiciones de presión y temperatura moderadas. El hallazgo tuvo lugar en el instituto Max Planck de Alemania, mientras investigaba la reacción de los alquilos de aluminio con etileno donde descubrió, de manera casual, que el etileno dimerizaba completamente en 1-buteno debido a la presencia residual de pequeñas cantidades de sales de níquel provenientes del reactor empleado que contenía residuos de un experimento anterior [51]. Este hallazgo fortuito, al que se le llamó “efecto níquel” [52], atrajo la atención de Ziegler sobre los complejos de metales de transición lo que le condujo a ampliar sus estudios combinando compuestos tipo alquilo de aluminio (AlMe₃, AlEt₃, AlClMe₂...) con cloruros de otros metales de transición generalmente de titanio o circonio. De esta manera descubrió que estos materiales conducían a la rápida polimerización del etileno dando lugar a polímeros lineales de elevado peso molecular y con interesantes propiedades de plástico. Poco después, el grupo del químico italiano Giulio Natta, del Instituto politécnico de Milán, amplió el campo de aplicación a la polimerización de propileno [53] y la trascendencia de la contribución de ambos químicos fue reconocida con la concesión del premio nobel de química en 1963. Los catalizadores Ziegler-Natta (Z-N) (ver Figura 1.14) se basan en complejos de halogenuros de metales de transición de los grupos IV-VIII, siendo los más habituales TiCl₃ y TiCl₄, junto con un componente organometálico (co-catalizador

o activador) tipo alquil-aluminio (p.ej. di-*o* trietilaluminio) y mezclados en un disolvente hidrocarbonados como *n*-hexano [54,55]. La desventaja de este tipo de catalizadores es que los centros activos no son completamente uniformes, de modo que tampoco lo es su reactividad, provocando una limitación en el control sobre la estereoselectividad del proceso. Por tanto, las olefinas producidas con estos sistemas catalíticos se caracterizan por cadenas con propiedades estructurales y longitudes diversas y por tanto distribuciones de pesos moleculares relativamente anchas.

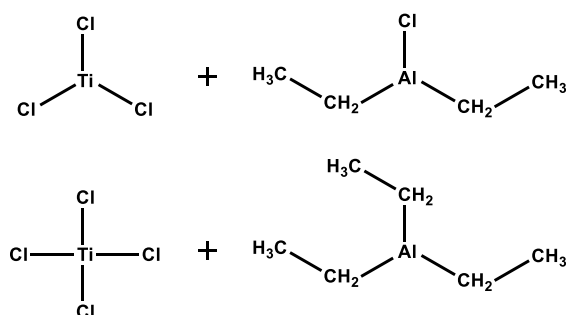


Figura 1.14. Sistema catalítico (catalizador/cocatalizador) típico Ziegler-Natta.

Estos catalizadores Z-N pueden ser homogéneos o heterogéneos, dependiendo de si los complejos empleados son solubles o no en el solvente utilizado como medio de reacción. Casi inmediatamente después de su descubrimiento se desarrollaron aplicaciones industriales y hasta la actualidad han ido evolucionando a través de la incorporando sucesivas mejoras proporcionando la aparición de nuevas familias de catalizadores que se describen en términos de número de “generación” de catalizadores. La mayor parte de los procesos comerciales actuales para la producción de poliolefinas basados en catalizadores de tipo Z-N emplean catalizadores de tercera y cuarta generación que fueron desarrollados entre las década de los 70 y 80. Estos catalizadores emplean tetracloruro de titanio junto con un cocatalizador tipo alquil-aluminio, pero además, incorporan mejoras significativas en la estereoselectividad del proceso, gracias a la adición de bases de Lewis (éster, éter, amina, etc.) como donadores de electrones, y mayores actividades catalíticas debido a la utilización de cloruro de magnesio como soporte. De hecho, en la actualidad los catalizadores Ziegler-Natta siguen siendo ampliamente utilizados en la producción de HDPE y LLDPE [56].

Casi simultáneamente al descubrimiento de los catalizadores Ziegler, otro tipo de catalizadores, conocidos como catalizadores Phillips, muy efectivos en la

oligomerización de etileno en condiciones de operación moderadas (<150 °C), fueron descubiertos por Paul Hogan y Robert Banks y desarrollados industrialmente por la compañía Phillips Petroleum. [57,58] Estos catalizadores son heterogéneos y están compuestos por óxido de cromo disperso en un soporte como sílice amorfa (ver Figura 1.15).

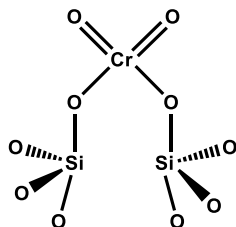


Figura 1.15. Catalizador típico Phillips.

A diferencia de los catalizadores de tipo Ziegler-Natta, estos no precisan de la intervención de un co-catalizador alquil aluminio, simplificando así la preparación y producción del catalizador. Al igual que los catalizadores Ziegler-Natta, los catalizadores Phillips tienen diferentes centros activos (lo que se conoce como catalizadores multi-centro) de distinta actividad por lo que es difícil controlar la estructura del oligómero final favoreciendo la obtención de productos con una distribución de pesos moleculares ancha. Actualmente, su importancia industrial sigue siendo inmensa ya que estos catalizadores son responsables de más de un tercio de la producción mundial de polietileno de alta densidad (HDPE) [59,60]. No obstante, a pesar de su enorme relevancia comercial y a los esfuerzos en la investigación académica que se remontan a los últimos 60 años, todavía hoy siguen siendo objeto de gran controversia la naturaleza de sus centros activos y el mecanismo de reacción por el cual se lleva a cabo la activación y oligomerización de etileno en ausencia de co-catalizadores [60,61].

Por último, cabe destacar otro tipo de catalizadores homogéneos, también descubiertos en la década de los 50, basados en sistemas de tipo metalocénicos del grupo 4 (Ti, Zr y Hf) donde el metal se encuentra generalmente ligado a dos anillos aromáticos. La particularidad de estos catalizadores es que poseen un único tipo de centro activo, lo que permite controlar mejor las propiedades del producto a través de un mayor control de la estereoselectividad y la obtención de una distribución de pesos moleculares más estrecha. De hecho, estos catalizadores fueron estudiados también por el propio Natta y por D. S. Breslow del centro de investigación de la compañía británica

Hércules en el año 1957 [54,62]. Observaron que estos sistemas catalíticos también polimerizaban el etileno cuando se empleaban co-catalizadores organometálicos, como por ejemplo el AlMe_3 , AlEt_3 o el AlClEt_2 , que permiten alquilar el metaloceno (ver Figura 1.16), pero, presentaban el inconveniente de una baja actividad catalítica en comparación a la obtenida con los catalizadores tipo Ziegler-Natta.

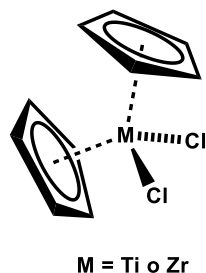


Figura 1.16. Sistemas de tipo metalocénicos.

Debido a su baja actividad catalítica, no tuvieron aplicación industrial hasta casi dos décadas después cuando se descubrió el co-catalizador methylaluminoxane (MAO). Este descubrimiento tuvo lugar en 1973 cuando Reichert y Meyer observaron un significativo aumento en la actividad catalítica de estos sistemas en presencia de trazas de agua [63,64]. Este hecho fue el desencadenante de la evolución de estos sistemas catalíticos tipo metaloceno y de su relevancia en la industria que llegó pocos años después, alrededor de 1980, cuando Walter Kaminsky y Hansjörg Sinn describieron que el agua causaba la hidrólisis parcial del trimetilaluminio formando metilaluminoxano (MAO) que actuaba como un potente co-catalizador [65,66]. Estos investigadores demostraron que la combinación de complejos metalocénicos con MAO resultaba muy poderosa ya que proporcionaba un extraordinario aumento en la actividad catalítica además de productos con una estrecha distribución de pesos moleculares, algo que no era posible de obtener con los catalizadores de Ziegler-Natta [67]. De hecho, estos catalizadores pueden llegar a ser incluso 100 veces más activos que los convencionales Ziegler-Natta. Por ello, el MAO es uno de los co-catalizadores más empleados para la activación de metalocenos, aunque presenta una serie de inconvenientes desde el punto de vista industrial. Entre estas desventajas cabe destacar la necesidad de emplear cantidades muy elevadas para lograr una buena actividad catalítica (generalmente una relación Al/metal de transición de entre 10^2 a 10^4) lo que supone un importante incremento en el coste económico debido al gran exceso estequiométrico. Además, el MAO es pirofórico lo que conlleva un importante riesgo en su manipulación y

almacenamiento ya que reacciona violentamente con el agua y el aire. Por otra parte, es poco soluble en disolventes alifáticos, mientras que los disolventes aromáticos, donde su solubilidad es mayor, no pueden ser usados industrialmente debido a su alta toxicidad y la dificultad de eliminarlos de sus productos [68].

A partir de la década de los 90, Brookhart y su grupo [69,70] impulsaron el desarrollo de sistemas catalíticos catiónicos basados en complejos de metales de transición tardíos como Ni(II) y Pd(II) con ligandos quelato del tipo α -diimina. Estos elementos son menos electropositivos y menos oxofílicos (menor tendencia a formar óxidos por hidrólisis) que los metales de transición tempranos (Ti, Zr, V, Cr), facilitando la co-polimerización de etileno con comonómeros polares o en disolventes tales como emulsiones acuosas, alcoholes y CO₂ supercrítico.

1.8. Mecanismos de la reacción de oligomerización/polimerización de etileno

Dado el relevante papel que juega en nuestra sociedad la versatilidad de los procesos de oligomerización/polimerización de etileno mediante el empleo de catalizadores basados en complejos organometálicos de metales de transición, no es de extrañar que se hayan dirigido enormes esfuerzos en la investigación, tanto industrial como académica, con el fin de lograr una mejor comprensión de estos sistemas catalíticos y elucidar los mecanismos de reacción.

El proceso de oligomerización o polimerización de etileno consta de tres etapas claves bien diferenciadas que se dan de manera sucesiva: iniciación, propagación de la cadena y terminación de la misma. Las reacciones que marcan el peso molecular de los productos (olefinas o poliolefinas) vienen determinadas por las etapas de propagación y terminación de la cadena.

1.8.1. Catalizadores tipo Ziegler-Natta y metallocenos

El mecanismo de reacción más aceptado en catalizadores convencionales Ziegler-Natta y que también se aplica a los sistemas tipo metallocenos fue descrito hace ya más de cinco décadas, en 1964, por Cossee y Arlman [55,71]. De acuerdo con este mecanismo Cossee-Arlman, la función del co-catalizador organometálico (activador alquil-aluminio o MAO) es la transferencia de un grupo alquil al centro metálico (es decir, al halogenuro del metal de transición) proporcionando un primer enlace M-C.

Además de la alquilación del centro metálico, el co-catalizador también es necesario para generar una vacante de coordinación (representado por un pequeño cuadrado azul en la Figura 1.17) mediante la eliminación de uno de los ligandos haluro. De esta manera, se genera un complejo catiónico que presenta una insaturación coordinativa por donde el monómero de etileno puede acceder a través de una interacción d- π , constituyendo la etapa de iniciación del mecanismo. A continuación, la etapa de propagación tiene lugar mediante una inserción migratoria del monómero de etileno π -coordinado en el enlace M-C preexistente, donde algunos autores proponen el paso por un estado de transición de cuatro centros a través de una interacción α -agóstica [72-75]. Esto da lugar al aumento de la longitud de la cadena en una unidad de monómero y a la regeneración de la vacante de coordinación que permite la coordinación de la siguiente unidad de monómero de etileno.

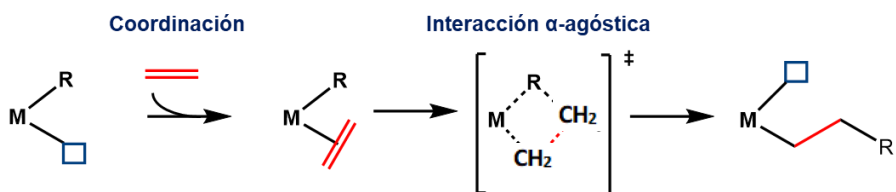


Figura 1.17. Etapa de iniciación y propagación de la cadena mediante el mecanismo Cossee-Arlman.

Mediante la repetición sucesiva de estas etapas de coordinación-inserción se produce el crecimiento en la longitud de la cadena. Por último, en cuanto a la etapa de terminación que interrumpe el crecimiento de la cadena y marca el proceso de desorción de la alfa olefina hay dos tipos de reacciones generalmente aceptadas: β -hidruro eliminación que se da cuando un hidrógeno ligado al carbono β de la cadena en crecimiento es transferido al metal, o β -H transfer cuando este hidrógeno es directamente transferido a una nueva unidad de monómero de etileno entrante. De acuerdo con esto, la reacción de β -H eliminación regenera el centro activo metálico como M-H donde el ciclo catalítico continúa mediante la inserción de una molécula de etileno en el enlace M-H, generando un fragmento etilo M-C₂H₅, mientras que a través de la reacción β -H transfer se regenera directamente como M-C₂H₅. En la Figura 1.18 se muestra el mecanismo Cossee Arlman con la etapa de terminación β -hidruro eliminación. Por lo tanto, tanto el metal formando un enlace M-H como M-R puede

reiniciar por medio de inserciones sucesivas el crecimiento de la cadena alquílica siguiendo este mecanismo de reacción.

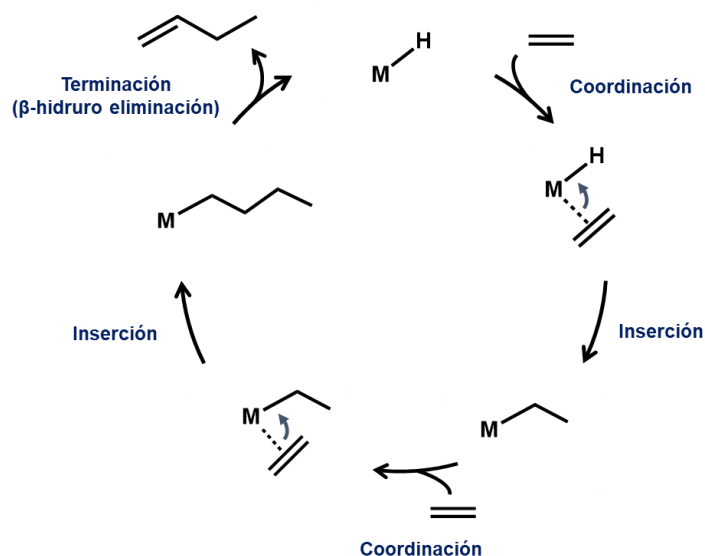


Figura 1.18. Mecanismo Cossee-Arlman con la etapa de terminación de cadena mediante β-hidruro eliminación.

La longitud de la cadena que determina el peso molecular de los oligómeros producidos dependerá de la relación entre las velocidades de las reacciones responsables de la propagación y terminación de la misma. Obviamente, cuanto menor sea la constante de velocidad correspondiente al proceso de inserción migratoria con respecto al de la fase de terminación menor será el peso molecular del producto obtenido. En este sentido, cabe destacar que la reacción H-β eliminación o transfer que concluye el proceso de crecimiento de la cadena tiene una barrera energética menor cuando se emplean metales de transición tardíos como Ni, Pd, Co y Fe favoreciendo la obtención de cadenas de olefinas de menor peso molecular en lugar de polímeros [76]. De hecho, como ya se ha mencionado anteriormente, este fenómeno fue observado por Ziegler en la década de los 50 cuando al emplear un reactor con impurezas de níquel obtuvo cantidades muy significativas de buteno. Por ello, estos metales de transición tardíos (Ni, Pd, Co y Fe) tienen una mayor aplicación en el campo de la dimerización y oligomerización para la obtención de alfa olefinas lineales en el rango C₄-C₂₀, mientras que los metales de transición tempranos (Ti, Zr, Cr) que son más electropositivos, tienen mayor aplicación en los procesos de polimerización [76-79].

1.8.2. Catalizadores tipo Phillips Cr/SiO₂

A pesar del largo tiempo transcurrido desde el descubrimiento de los catalizadores Phillips (Cr/SiO₂), a día de hoy los detalles del mecanismo de reacción no se conocen con certeza por lo que sigue siendo objeto de intensa investigación y controversia [61]. Esta dificultad en la elucidación del mecanismo de reacción se debe a que con estos catalizadores la activación y polimerización del etileno no requiere de la intervención de un catalizador, por lo tanto, la reacción tiene lugar sin necesidad de alquilación previa del metal [61]. Con el fin explicar esta intrigante cuestión, se han propuesto en la literatura distintos mecanismos donde los centros activos coordinativamente insaturados del metal son capaces de activar el etileno por sí mismos formando el primer enlace M-C que permite la propagación de la cadena. No exentos de controversia dada la variedad de propuestas publicadas, entre todas ellas, y teniendo en cuenta la literatura más reciente basada en cálculos teóricos y/o evidencias experimentales a través de técnicas espectroscópicas in situ, destacamos aquí los mecanismos que implican la formación de metalaciclos y aquellos iniciados a través de la activación de un enlace C-H del etileno (bien mediante su ruptura heterolítica o por una adición oxidativa). A grandes rasgos, estos mecanismos se detallan a continuación.

El mecanismo basado en la formación de metalaciclos, que se muestra en la Figura 1.19, se inicia con el acoplamiento oxidativo de dos moléculas de etileno coordinadas simultáneamente al centro metálico coordinativamente insaturado, generando un intermedio metalaciclopentano. Nótese que el acoplamiento oxidativo anterior requiere la oxidación con la pérdida de dos electrones del centro de Cr. La propagación de la cadena se produce mediante la inserción de moléculas de etileno adicionales en cualquiera de los dos enlaces M-C formando así metalaciclos más grandes. En cuanto a la terminación de la etapa de propagación de la cadena cíclica existen dos vías propuestas; o bien mediante un proceso escalonado basado en la eliminación de uno de los β-hidruro al centro metálico lo que conduce a la formación de un complejo vinyl-metal-hidruro el cual experimenta una eliminación reductiva liberando la correspondiente olefina lineal y restaurando el centro metálico original, o bien directamente mediante la transferencia de un β-hidruro al carbono en la posición α del otro extremo de la cadena (es decir en el caso de metalaciclopentano la desorción de 1-buteno se da a través de un 3,5-H shift) [80,81]. Por lo tanto, como puede observarse, este mecanismo implica que las etapas iniciales de iniciación y propagación se

caracterizan por la presencia de cadenas con estructuras cíclicas formadas únicamente por grupos metilénicos (-CH₂-) y por consiguiente la ausencia de grupos terminales metilo (-CH₃) y vinilo (-CH=CH₂).

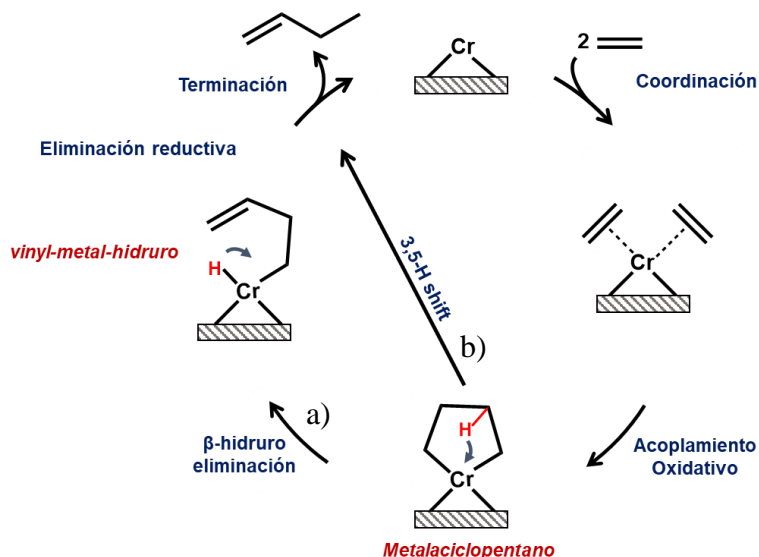


Figura 1.19. Mecanismo Phillips mecanismo basado en la formación de metalaciclos con la etapa de terminación mediante (a) eliminación de β-hidruro y posterior eliminación reductiva o (b) a través de un 3,5-H shift.

De hecho, hay multitud de publicaciones donde proponen este mecanismo de metalaciclos como el más plausible en base a la ausencia de modos vibracionales de los grupos terminales mencionados anteriormente en los espectros IR adquiridos in situ durante los primeros estadios de la reacción de oligomerización. Por otra parte, este es el mecanismo propuesto en numerosos trabajos que abordan la trimerización selectiva de etileno a 1-hexeno [81-84]. En esos casos, se piensa que la selectividad del proceso está controlada por la estabilidad relativa de los metalaciclos de diferentes tamaños hacia la terminación de la propagación de la cadena. A este respecto, estudios de cálculos teóricos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT) determinan que los intermedios metalaciclopentanos presentan una barrera energética mayor asociada a la etapa de terminación para desorber 1-buteno en comparación a la barrera energética asociada a la inserción de otra unidad de monómero para formar un metalacicloheptano y desorber 1-hexeno. Esto se atribuye a la geometría constreñida del anillo de 5 miembros, lo que dificulta la transferencia o eliminación de β-hidruro de tal manera que

la expansión de metalacilo a través de la inserción de otra unidad de monomérica de etileno se convierte en preferente [85].

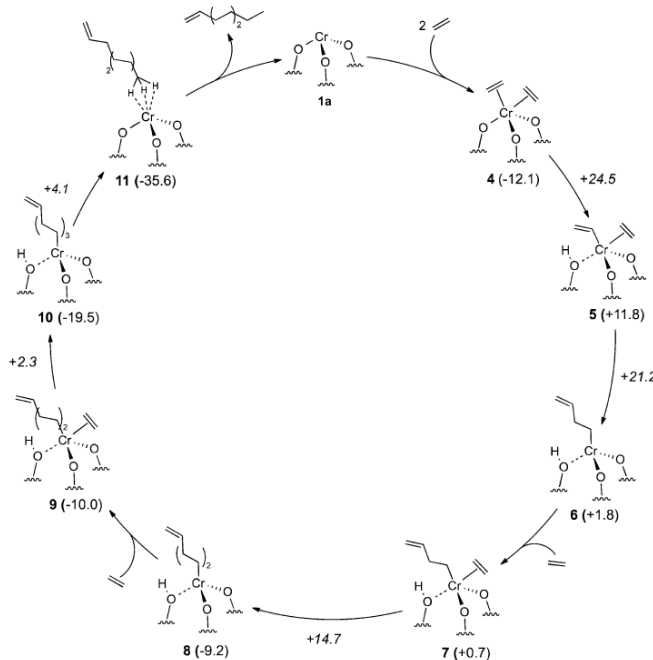


Figura 1.20. Mecanismo Phillips mecanismo basado en la activación heterolítica de un enlace C-H del etileno coordinado al centro activo metálico generando una transferencia de protón a un átomo de O cercano de la red. Reproducido con permiso de ref. [86]. Copyright (2016) American Chemical Society.

También se han descrito dos mecanismos basados en la activación de un enlace C-H del etileno donde intervienen intermedios vinílicos. El primero, que conserva el estado de oxidación del centro metálico a través del ciclo catalítico, engloba un mecanismo de iniciación basado en la activación heterolítica de un enlace C-H del etileno coordinado al centro activo metálico generando una transferencia de protón a un átomo de O cercano de la red [86-89]. Se muestra un esquema del mecanismo en la Figura 1.20. Por tanto, de este modo, se origina un nuevo grupo OH en la superficie del catalizador y un intermedio M-etenilo ($M-CH=CH_2$). El intermedio M-vinilo es capaz de propagar la longitud de la cadena siguiendo un mecanismo similar al de coordinación-inserción migratoria en el enlace M-C de Cossee-Arlman. En cuanto a la etapa de terminación, la desorción de la olefina producida tiene lugar a través del paso reverso de la transferencia de protón que se da en la activación inicial del enlace C-H del etileno. Además de estudios teóricos DFT, evidencias experimental que apoyan este mecanismo de reacción se basan en la conservación del estado de oxidación durante el

ciclo catalítico determinado por XANES y en la detección mediante espectroscopía infrarroja in situ de la formación de nuevos grupos OH localizados a 3605 and 3640 cm^{-1} (o OD a 2580 cm^{-1} en algunos estudios donde se emplea C_2D_2) durante las primeras etapas de la reacción interaccionando con los centros catiónicos de Cr adyacente (es decir, interacciones $\text{Si}(-\mu\text{-OH})\text{-Cr}$) [86-88].

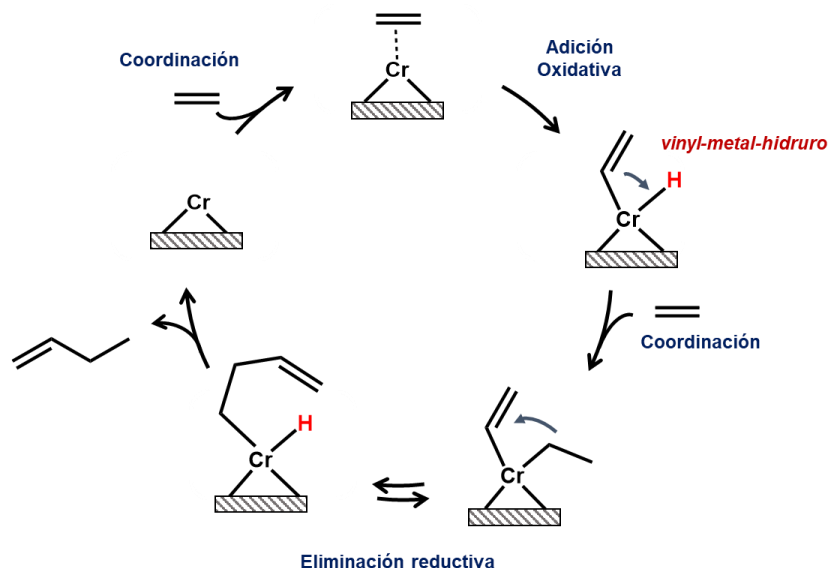


Figura 1.21. Mecanismo Phillips mecanismo basado en la adición oxidativa del etileno al ion metálico formando un intermedio del tipo vinil-metal-hidruro.

El segundo mecanismo investigado a partir de la activación de un enlace C-H del etileno se basa en una adición oxidativa del etileno al ion metálico formando directamente un intermedio del tipo vinil-metal-hidruro, tal como se muestra en la Figura 1.21 [61,86]. La inserción de la siguiente unidad de monómero de etileno para propagar la cadena también puede ocurrir a través de un mecanismo similar al de Cossee-Arlman pudiendo darse tanto el enlace M-C de la especie M-vinilo o en el enlace M-H. La etapa de terminación tiene lugar mediante la eliminación reductiva de este intermedio liberando el producto correspondiente y regenerando el centro activo metálico inicial. Por consiguiente, las evidencias experimentales para la asignación de este mecanismo implicarían la detección de grupos terminales vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) y/o metilo ($-\text{CH}_3$) desde los primeros estadios de la reacción.

1.9. Oligomerización industrial de etileno - Procesos comerciales actuales

Existen diversos procesos comerciales que oligomerizan etileno para la producción de alfa-olefinas lineales a escala industrial [90]. Ejemplos de algunos de los procesos industriales más relevantes incluyen los desarrollados por compañías como Shell Oil (proceso SHOP: Shell Higher Olefin Process) [91-94], Chevron Phillips (proceso Gulfene) [95,96], INEOS (proceso Ethyl INEOS Oligomers) [95] y SABIC-Linde (proceso α -Sablin) [90,97].

No obstante, la mayoría de estos procesos industriales emplean catalizadores homogéneos basados en complejos de metales de transición junto con un componente organometálico tipo alquil-aluminio (empleado como co-catalizador o activador) y mezclados en un disolvente orgánico apropiado. Además, generalmente la oligomerización se lleva a cabo de manera no selectiva, lo que conduce a la obtención de mezclas de 1-alcenos lineales con una amplia distribución de números de carbono en el rango de C_4 - C_{30+} , siguiendo una distribución aritmética Schulz-Flory que a menudo no se corresponde con la demanda del mercado [90]. Esta ancha distribución en el número de átomos de carbono de los productos supone costes adicionales para la separación de las α -olefinas lineales comercializables. Asimismo, puesto que la distribución de tipo Schulz-Flory implica una disminución progresiva en la selectividad a oligómeros con el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada, los procesos homogéneos presentan una baja selectividad a oligómeros líquidos que son los que podrían emplearse como precursores de combustibles sintéticos. En cuanto a su aplicación como combustibles líquidos, otro inconveniente de la catálisis homogénea es que dada la naturaleza lineal de los oligómeros producidos éstos no son útiles como combustibles ya que supone una baja capacidad antidetonante y por tanto un bajo índice de octano para la fracción de gasolina y propiedades de fluencia en frío inadecuadas para la fracción diésel.

Por otra parte, el empleo de co-catalizadores de aluminio y ligandos en los procesos homogéneos de oligomerización encarece significativamente los costes de producción del catalizador organometálico además de que éstos en la mayoría de los casos son muy contaminantes. Asimismo, en los sistemas homogéneos como el catalizador, los reactivos y los productos se encuentran en la misma fase se dificultan

los procesos de separación y recuperación del catalizador en su fase activa lo que se traduce en un aumento de los costes de operación. Finalmente, cabe destacar la necesidad de utilizar solventes orgánicos, los cuales son peligrosos contaminantes debido a su volatilidad, liposolubilidad, inflamabilidad, toxicidad y reactividad química, características totalmente incompatibles con los doce principios de la química sostenible.

1.10. Oligomerización de etileno sobre catalizadores heterogéneos

Dado el acuciante requerimiento de procesos tecnológicos productivos pero que a su vez también sean medioambientalmente más respetuosos, la sustitución de los procesos catalíticos homogéneos de oligomerización de etileno por otros basados en catalizadores sólidos constituye una de las claves hacia la sostenibilidad de este proceso. De hecho, la catálisis heterogénea, donde la reacción catalítica de oligomerización se lleva a cabo sobre la superficie del sólido, juega un papel esencial en este sentido, ya que permite métodos de producción más eficientes, reducir drásticamente la cantidad de residuos y evitar el uso de co-catalizadores y disolventes. Puesto que el catalizador se encuentra en distinta fase de la mezcla de reacción se puede recuperar fácilmente, posibilitando su regeneración y facilitando su adaptabilidad a un proceso continuo. Además de la ventaja de ser regenerables, no hay contaminación del producto debido a la lixiviación del metal y presentan mayor resistencia térmica que los catalizadores homogéneos por lo que se puede operar en un amplio intervalo de temperatura. Por lo tanto, con el fin de fomentar la sostenibilidad y mejorar los procesos de oligomerización de etileno es necesario el desarrollo de catalizadores alternativos heterogéneos activos y estables capaces de operar bajo condiciones de reacción moderadas.

Ahora bien, uno de los inconvenientes de la catálisis heterogénea es que generalmente involucra la no-uniformidad de sus centros activos, es decir, son catalizadores multi-centro y por ende de distinta reactividad, lo que dificulta el control del proceso y el entendimiento de la naturaleza y el modo en el que actúa cada tipo de centro activo por separado. A su vez, las propiedades del centro activo están condicionadas según su posición en el sólido pudiendo ocupar una gran variedad de entornos distintos. Por ello, hay que tener en cuenta que reproducir tandas idénticas de catalizadores heterogéneos es particularmente difícil incluso siguiendo precisos métodos de preparación. Por otra parte, otra limitación que afecta al rendimiento de los

catalizadores heterogéneos es la desactivación de los sitios activos por modificación de la fase activa, bloqueo y/o problemas difusionales. El desencadenante de esta desactivación generalmente está ligado a problemas referentes a la sinterización de la fase metálica o aglomeración de los cristales que conforman el catalizador lo que disminuye el área activa del catalizador, ensuciamiento por acumulación de impurezas en la superficie y envenenamiento por adsorción irreversible de algún compuesto.

1.11. Catalizadores bifuncionales de níquel disperso en aluminosilicatos porosos ácidos

En términos de catálisis heterogénea, los catalizadores empleados para la oligomerización heterogénea de etileno se basan fundamentalmente en catalizadores bifuncionales de níquel disperso en aluminosilicatos porosos ácidos tales como zeolitas y soportes amorfos mesoporosos.

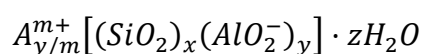
1.11.1. Matriz inorgánica

En este apartado se describirá a grandes rasgos, primeramente, la topología y porosidad de las matrices inorgánicas empleadas como soportes de los catalizadores heterogéneos (sección 1.11.1.1), exponiendo brevemente sus ventajas e inconvenientes. A continuación, se describirán las propiedades ácidas de dichos soportes haciendo hincapié en la generación, naturaleza y fortaleza de los mismos (sección 1.11.1.2).

1.11.1.1. Topología y porosidad intrínseca

1.11.1.1.1. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos del grupo de los tectosilicatos. Estas matrices inorgánicas conforman una red estructural de ordenamiento tridimensional integrada por tetraedros de $[AlO_4]^{5-}$ y $[SiO_4]^{4-}$ unidos por la compartición de uno o más átomos de oxígeno en los vértices, lo que se conoce como la unidad primaria de construcción de estas estructuras [98,99]. Su composición química, referida a la celda unidad cristalográfica, se expresa con la siguiente fórmula:



donde A es un catión externo intercambiable de valencia m , x/y es la relación Si/Al, siendo $1 \leq x/y \leq \infty$, $(x+y)$ corresponde al número de tetraedros por celda unitaria y por último z es el número de moléculas de agua adsorbidas [100].

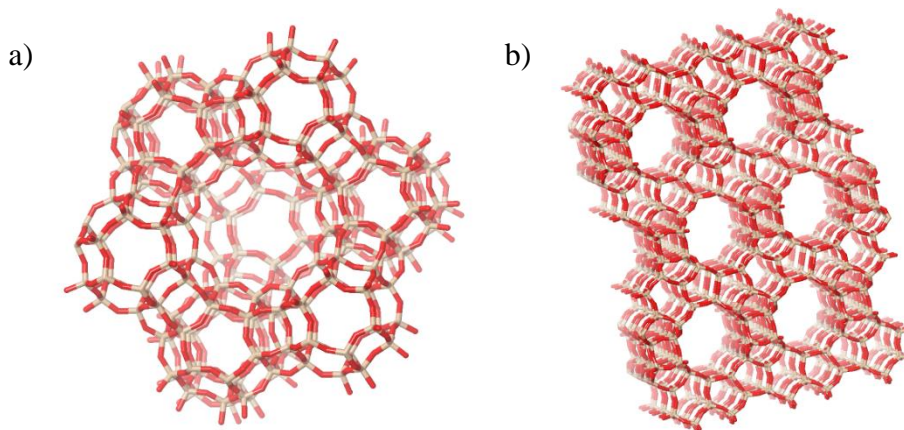


Figura 1.22. Estructura de la zeolita de poro grande (a) Faujasita (FAU) y (b) Beta (BEA).

Estas unidades tetraédricas se pueden interconectar entre sí de distintas formas dando lugar a unidades de construcción secundarias con una gran variedad de estructuras espaciales. Se generan así redes ordenadas con una distribución regular de poros, por debajo de los 2 nm, que contienen canales y/o cavidades de dimensiones moleculares variables. Según las direcciones espaciales, los sistemas de canales pueden ser unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales. El diámetro de los canales y cavidades está determinado por el número de tetraedros que lo forman. Estos materiales pueden clasificarse atendiendo al diámetro del canal, siendo las zeolitas de poro pequeño aquellas delimitadas por anillos de 8 tetraedros (8 miembros), de poro mediano aquellas constituidas con anillos de 10 miembros, de poro grande las de 12 miembros y de poro extra-grande las que contienen anillos de más de 12 miembros. Dada su estructura microporosa, las zeolitas poseen una elevada área superficial (pudiendo alcanzar aproximadamente los $900 \text{ m}^2/\text{g}$), siendo la superficie interna significativamente mayor a la externa.

Una de las principales propiedades de estos sólidos, determinante en la actividad y selectividad catalítica del proceso, es su capacidad de actuar como tamices a nivel molecular, dado que como se ha mencionado anteriormente los poros son del mismo orden de magnitud que el de muchas moléculas [98,99]. Esto les proporciona selectividad de forma, permitiendo que sólo las moléculas cuyas dimensiones sean

inferiores al diámetro de poro puedan acceder al espacio intracristalino o salir de él, favoreciendo así la formación de productos altamente específicos [98]. Por un lado, esto supone una gran ventaja, pero por otro también puede representar una importante limitación ya que excluye todas aquellas reacciones que impliquen moléculas de reactivos y/o productos voluminosos. Los reactivos voluminosos no podrán acceder hacia los sitios activos ubicados en la superficie interna del catalizador. En cuanto a los productos voluminosos, éstos no podrán difundir fuera de los canales y/o cavidades quedando pues retenidos en el interior, lo que conduce al bloqueo de los microporos y por tanto a la desactivación del catalizador.

El tamaño de los cristales de las zeolitas sintéticas es a menudo del orden de uno a varios micrómetros (micras) [100]. En este sentido, el uso de zeolitas nanocristalinas, con tamaños de cristal por debajo de los 100 nm, puede suponer una alternativa cuando hay limitaciones de accesibilidad, ya que se minimizan las restricciones difusionales. Al disminuir el tamaño del cristal, se acorta la longitud de los canales internos por donde difunden las moléculas y aumenta la proporción de superficie específica externa [100-102]. De hecho, en las zeolitas con tamaños de cristal por debajo de los 100 nm la superficie externa aumenta drásticamente representando más del 25% del área superficial total [101,102]. Por lo tanto, si los centros activos se depositan en la superficie externa éstos son completamente accesibles a las moléculas voluminosas dado lugar a zeolitas con propiedades catalíticas mejoradas [101]. Además, al disminuir el tamaño del cristal se genera cierta mesoporosidad, causada fundamentalmente por los espacios intercristalinos creados por agregaciones de pequeños cristales.

Además, otra importante propiedad inherente a las zeolitas es su elevada capacidad de intercambio iónico. Cuando el armazón estructural está constituido únicamente por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ interconectados, la red es eléctricamente neutra [103]. La capacidad de intercambio depende directamente de su composición química ya que es el resultado de la sustitución isomórfica de iones Si^{4+} por Al^{3+} en su estructura cristalina, lo que genera un desequilibrio eléctrico en la red que debe ser neutralizado [99]. Cada tetraedro de Al que sustituye a un tetraedro de Si introduce una carga negativa que es compensada por un catión externo intercambiable que se encuentra unido al oxígeno vecino al Al en posiciones de red. Estos cationes intercambiables son conocidos también como cationes de compensación, y pueden ser cationes inorgánicos

(metales alcalinos y alcalinotérreos Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , etc.) o cationes orgánicos (amonios cuaternarios NR_4^+). Se localizan, junto con moléculas de agua, generalmente ocupando el espacio intrapartícula, es decir en las cavidades y canales que conforman la porosidad textural de estos aluminosilicatos [100].

Todas estas propiedades, junto con su elevada robustez, estabilidad térmica e hidrotérmica, hacen de las zeolitas materiales catalíticos altamente específicos de enorme relevancia para la industria química. Actualmente, están registradas en la IZA (International Zeolite Association) más de 230 tipos de zeolitas de diferente estructura, de las cuales aproximadamente 40 son naturales mientras que el resto son sintéticas.

1.11.1.1.2. Materiales amorfos mesoporosos

Los materiales mesoporosos presentan una estructura amorfa, no cristalina, con poros con diámetros están comprendidos entre 2 y 50 nm. Estos sólidos mesoporosos incluyen materiales que pueden ser ordenados (por ejemplo, MCM-41, MCM-48 y SBA-15) y desordenados ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) en su mesoestructura. Las características que hacen atractivos a estos materiales mesoporosos para su empleo como soportes de catalizadores heterogéneos son su elevada área superficial y alto volumen de poro. La mesoporosidad obviamente reduce las limitaciones estéricas y difusionales que presentan los materiales microporosos en reacciones que implican moléculas voluminosas. Por otro lado, las matrices mesoporosos se diferencian de las zeolitas en que las paredes de sus poros no son cristalinas, sino que están constituidas de paredes de sílice amorfa a nivel atómico. Es por ello que estos materiales poseen una baja estabilidad mecánica e hidrotérmica en comparación con los materiales zeolíticos.

Los sólidos mesoporosos como la sílice-alúmina presentan poros desordenados con formas irregulares y una amplia distribución de tamaños. No fue hasta el año 1992 cuando la empresa Mobil Oil Corporation reportó y patentó una nueva familia de materiales mesoestructurados ordenados a la que llamó M41S [104-106]. El material MCM-41 es uno de los miembros de esta familia y se caracteriza por poseer una red de canales unidireccionales con estructura hexagonal (ver Figura 1.23). Presenta un área superficial muy elevada, cercana a los $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, una distribución de diámetro de poro muy estrecha y un volumen de poro grande ($> 1 \text{ cm}^3/\text{g}$) [107,108]. Los diámetros de mesoporo son muy uniformes y pueden variar de 2 a 10 nm en función de la longitud del agente director de estructura empleado en su síntesis [107,108].

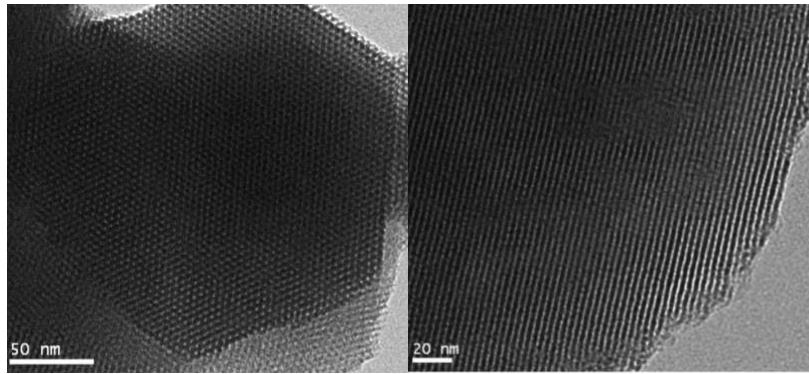


Figura 1.23. Imágenes de TEM de Al-MCM-41 en sus dos posibles orientaciones (a) en la dirección del eje del poro y (b) en la dirección perpendicular al eje del poro. Reproducido con permiso de ref. [109]. Copyright (2014) Springer Nature.

La síntesis de este material MCM-41 se lleva a cabo empleando una mezcla que contiene un surfactante como agente director de estructura (generalmente haluros de alquiltrimetilamonio), una fuente de sílice (precursores inorgánicos normalmente silicatos como tetraetilortosilicato (TEOS), tetrametilortosilicato (TMOS) o sílica fumante), una base (generalmente hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH)) y agua. Los surfactantes son moléculas orgánicas con una cabeza hidrófila y una cola hidrófoba formada por una cadena hidrocarbonada apolar. En disolución acuosa éstas se agregan formando micelas esféricas cuando la concentración de surfactante en disolución supera un valor umbral (conocido como concentración micelar crítica). A continuación, se da la condensación y autoensamblaje de los precursores inorgánicos empleados en la síntesis alrededor de las micelas que actúan a modo de “plantilla”. De esta forma se obtiene un producto sólido que en su interior contiene el surfactante orgánico. Tras someterse a un proceso de calcinación a elevadas temperaturas se extrae el componente orgánico, obteniendo un sólido inorgánico formado por cilindros huecos con un arreglo hexagonal de mesoporos. Por lo tanto, estos materiales mesoporosos se consideran ordenados porque poseen una elevada periodicidad en su estructura porosa a largas distancias, pero no son cristalinos ya que las paredes son amorfas a nivel atómico.

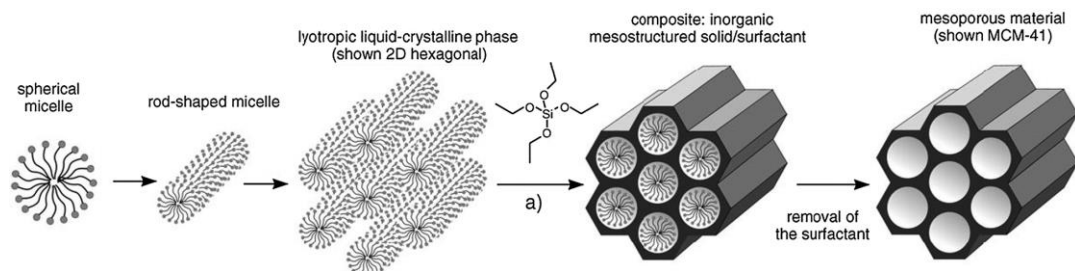


Figura 1.24. Ilustración esquemática de la formación del material MCM-41. Reproducido de la Ref. [108] con permiso de la Royal Society of Chemistry.

Los materiales mesoporosos puramente silíceos únicamente poseen centros ácidos muy débiles (grupos silanol), lo reduce enormemente su aplicabilidad catalítica. En cambio, la incorporación de Al en su red estructural permite incrementar el grado de acidez de estos materiales (tanto en centros ácidos Brønsted como Lewis) y el grado de intercambio iónico [107,110]. Dicha incorporación se puede llevar a cabo ya sea mediante síntesis directa adicionando en la mezcla de síntesis sales precursoras como fuente de Al [107,111] o mediante tratamientos post-síntesis [110]. De esta forma se pueden obtener materiales MCM-41 con diversas relaciones de Si/Al. Sin embargo, cabe mencionar que es difícil obtener materiales con una elevada cantidad de Al en posiciones tetraédricas de red dado que a medida que aumenta el contenido de Al hay una disminución en el ordenamiento estructural [110]. A este respecto, se ha publicado que es complicado obtener materiales con un ordenamiento aceptable cuando se disminuye la relación Si/Al por debajo de 10 [111]. Además, tras la calcinación del material para eliminar el surfactante, hay una desaluminización parcial de la red (la cual es mayor a menor relación Si/Al), generando lo que se conoce como especies de Al extrared [107], que se explicarán en más detalle en el siguiente apartado.

1.11.1.2. Función ácida

En el caso de los aluminosilicatos porosos ácidos empleados como matriz inorgánica en los catalizadores bifuncionales para llevar a cabo la oligomerización heterogénea de etileno, el catión de compensación de carga es un protón H^+ . Estos protones dan lugar a la formación de los llamados grupos hidroxilos puente responsables de la acidez protónica o de Brønsted (Si-OH-Al) en estos materiales (ver Figura 1.25) [99,112,113].

Los procedimientos clásicos para generar aluminosilicatos en su forma protónica suelen ser o bien por calcinación directa de materiales sintetizadas utilizando amonios

cuaternarios como agente director de estructura orgánico, o bien mediante el intercambio de cationes de compensación inorgánicos por especies amonio NH_4^+ y su posterior calcinación, lo que libera amoniaco (NH_3) y genera un protón (H^+) como catión de compensación de la red [100,103].

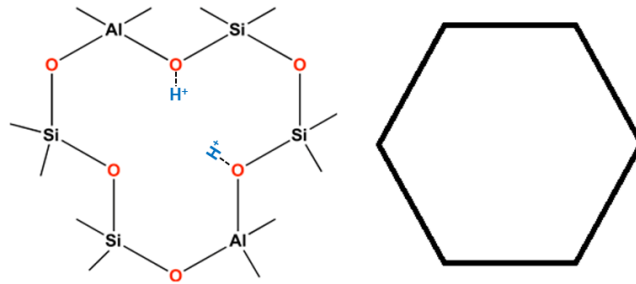


Figura 1.25. Anillo de 6 miembros formado por la union de tetraedros (TO_4) con dos Al en coordinación tetrahedrica generando dos centros Brønsted (Si-OH-Al).

Por ende, resulta evidente que podemos controlar la concentración de centros ácidos Brønsted en estos soportes, modulando la composición de la red ya que es función del grado de sustitución isomórfica de Si por Al en la red [103]. Así pues, a menor relación Si/Al de red mayor acidez Brønsted. Sin embargo, la fuerza ácida de un centro Brønsted depende de su entorno químico en la red, habiendo sido descrito que su fortaleza disminuye a medida que aumenta el número de átomos de Al en posiciones de red localizados en sus proximidades [114,115]. Es decir, al disminuir la relación Si/Al aumenta la concentración de centros Brønsted, pero a su vez éstos poseen una menor fuerza ácida. Esto se debe a que disminuye la densidad de carga positiva sobre el hidrógeno del grupo hidroxilo ácido, dado que al aumentar el contenido de Al disminuye la electronegatividad de la red [103]. Esta relación Si/Al no puede ser inferior a 1, ya que de acuerdo con la regla de Löwenstein [116] no se pueden enlazar dos tetraedros de Al vecinos (es decir, no pueden haber uniones Al-O-Al de red). Además, cabe mencionar también que conforme disminuye la relación Si/Al de red aumenta la hidrofiliidad y disminuye la estabilidad térmica e hidrotérmica del material [117,118].

Es importante destacar que la estructura cristalina de las zeolitas permite incorporar una elevada cantidad de Al en posiciones tetrahédricas y por tanto obtener una mayor concentración de centros ácidos Brønsted en comparación con los aluminosilicatos amorfos mesoporosos [119,120]. Además, también se ha descrito

extensamente en la literatura que la fortaleza de dichos centros ácidos es más débil en los materiales mesoporosos [107,113,120,121].

Por otra parte, la acidez de estos aluminosilicatos porosos no se limita únicamente a la presencia de centros tipo Brønsted, ya que también poseen centros ácidos de tipo Lewis, aceptores de pares de electrones, que corresponden a especies de aluminio catiónico. Estos centros ácidos de Lewis se pueden generar, por ejemplo, durante procesos de calcinación a elevadas temperaturas ($>400^{\circ}\text{C}$), donde se favorece la deshidroxilación de parte de los centros de Brønsted dando lugar a átomos de Al estructural tricoordinados [100,120], y por tanto electrodeficientes (Figura 1.26).

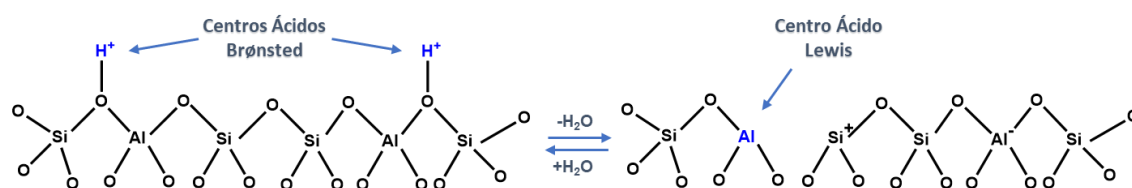


Figura 1.26. Formación de un centro ácido Lewis dentro de la red estructural mediante la pérdida de una molécula de agua a partir de dos centros Brønsted.

Asimismo, los tratamientos a elevadas temperaturas también pueden originar simultáneamente una desaluminización parcial de la estructura, extrayendo parte del Al de la red como consecuencia de la hidrólisis de algunos enlaces Si-O-Al. De esta forma se reduce la acidez de tipo Brønsted y se originan especies oxihidróxido de Al localizadas fuera de la red estructural las cuales presentan acidez Lewis [107]. Las especies de Al que se encuentran fuera de la red, conocidas como Al extrared o EFAL (*extraframework aluminum*), corresponden a especies Al en coordinación octaédrica y pentacoordinadas. A día de hoy, la naturaleza de estas especies es todavía objeto de debate habiéndose propuesto en la literatura distintas especies de Al extrared, como por ejemplo especies catiónicas tales como Al^{3+} , AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ o especies neutras y polimerizadas tales como $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, y Al_2O_3 [112,122,123].

Cabe mencionar que diversos autores han señalado que las especies de Al extrared pueden estar conectadas espacialmente a las especies de Al de red a través de moléculas de agua rígidas [122]. Esta estrecha proximidad favorece la interacción entre las especies de Al extrared y los grupos hidroxilos puente, incrementando la fuerza ácida de los centros Brønsted a través de efectos de polarización, ya que las especies catiónicas EFAL aumentan la densidad de carga positiva sobre el hidrógeno del grupo hidroxilo

ácido (ver Figura 1.27) [124-127]. De hecho, siguiendo esta misma línea, en el caso de los catalizadores amorfos mesoporosos se ha reportado acidez débil de tipo Brønsted a grupos silanol cuya fuerza ácida también se ve reforzada por la interacción con especies catiónicas de Al extrared cercanas [113,128,129].

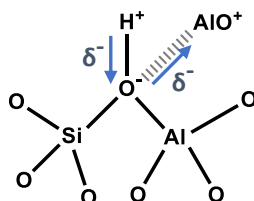


Figura 1.27. Aumento de la fuerza ácida de un centro Brønsted mediante la interacción sinérgica de éste con un centro ácido Lewis de Al extrared localizado en sus proximidades.

1.11.2. Incorporación de la función metálica

Existen diversos métodos para llevar a cabo la incorporación de la función metálica en el soporte poroso. Generalmente consisten en la distribución de una sal soluble que contenga el metal a incorporar sobre la superficie de la matriz inorgánica. Algunos ejemplos de estos métodos son: intercambio iónico, impregnación, mezcla física, co-precipitación en la propia síntesis, precipitación-deposición, deposición en fase vapor y anclado.

A continuación, tras la distribución del precursor metálico sobre la superficie del soporte, se lleva a cabo un tratamiento de pre-activación constituido por dos etapas, el secado y la calcinación. Mediante el secado se evapora el disolvente utilizado, si el compuesto precursor se encuentra en disolución, y se deposita el precursor metálico sobre la superficie del catalizador. Seguidamente, a través de la etapa de calcinación se lleva a cabo la descomposición térmica de la sal precursora, eliminando los aniones que acompañan al catión metálico y obteniendo el correspondiente óxido metálico soportado. Cabe mencionar, que durante la etapa de calcinación no solo pueden producirse fenómenos de deshidroxilación y desaluminización parcial del soporte, como ya se ha mencionado anteriormente en el apartado anterior 1.11.1.2, sino que también puede provocar la sinterización de la fase metálica. La sinterización generalmente va ligada a una pérdida de efectividad del catalizador dado que implica una disminución en el número de átomos de la fase activa metálica en superficie.

La técnica y el precursor del metal utilizados puede influir significativamente en el comportamiento catalítico, ya que de ello depende en gran medida la dispersión del metal en el catalizador final. En el caso de los catalizadores empleados para la oligomerización heterogénea de etileno, las técnicas más extensamente empleadas para llevar a cabo la incorporación de la función metálica de Ni sobre el soporte aluminosilicato son el intercambio iónico y la impregnación a humedad incipiente, empleando como sal precursora de la fase activa metálica una disolución de nitrato de níquel en fase acuosa u orgánica.

1.11.2.1. Intercambió iónico

El intercambio iónico es una de las técnicas que se emplea extensamente para la preparación de catalizadores bifuncionales con soportes que requieren iones de compensación de carga, como es el caso de los aluminosilicatos. Como se ha mencionado anteriormente, los cationes de compensación del soporte aluminosilicatos porosos, en este caso los protones H^+ , son externos, es decir, no son parte integrante en la red estructural del soporte inorgánico. Están débilmente unidos a la estructura tetraédrica, por lo que esta labilidad hace que sean fácilmente intercambiables por otros cationes. Por lo tanto, cuanto mayor sea el grado de sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} mayor será la presencia de grupos hidroxilos puente $Si-OH-Al$ y mayor será la capacidad máxima de intercambio iónico del material. A través del método de intercambio iónico los H^+ del soporte se remplazan por los cationes metálicos presentes en la sal precursora. Cabe resaltar que al incorporar un catión metálico divalente, como es el caso de Ni^{2+} , éste compensará la carga de dos Al de red cercanos (es decir, se intercambiará por dos especies univalentes H^+).

Para llevar a cabo esta técnica se sumerge el sólido en un exceso de disolución que contiene la sal del precursor de la fase metálica que se quiere incorporar, y se mantiene en agitación constante a una temperatura determinada durante el tiempo necesario hasta alcanzar el equilibrio. Seguidamente, el sólido se filtra a vacío y se lava la torta resultante varias veces, con el fin de eliminar el contraión que acompaña al catión metálico y el exceso de disolución, y se seca el sólido en una estufa. Si se desea aumentar el grado de intercambio se puede repetir el proceso de intercambio varias veces, aunque, la cantidad de máxima de metal que se puede incorporar por esta técnica

está limitada a la capacidad máxima de intercambio iónico del soporte ácido empleado. Finalmente, una vez alcanzado el contenido metálico deseado el sólido se calcina.

A pesar de que la cantidad máxima de metal a introducir en el catalizador en posiciones de intercambio iónico está limitada por el grado de sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la red, esta técnica permite obtener una elevada dispersión metálica, lo que minimiza la sinterización durante el proceso de calcinación. Generalmente, los cationes metálicos se mantienen aislados y presentan una elevada interacción electrostática con el soporte. No obstante, cabe mencionar que mediante esta técnica no solo se generan centros catiónicos dispersos en posiciones de intercambio iónico, también puede ocurrir la incorporación de cationes metálicos aislados en otro tipo de centros presentes en estos soportes y que pueden actuar como ligandos en la superficie, como por ejemplo grupos OH de silanoles ácidos.

1.11.2.2. Impregnación a humedad incipiente

La impregnación a humedad incipiente, es decir, hasta saturación del volumen de poro del soporte, es uno de los métodos más simples y extendidos para llevar a cabo la incorporación de fases activas metálicas en soportes porosos. Con este método se puede conseguir incorporar un mayor contenido metálico que por el método de intercambio iónico, ya que esta técnica no está limitada por la capacidad de intercambio iónico del soporte aluminosilicato. No obstante, la dispersión de la fase activa metálica es menor que con la técnica anterior y la interacción de ésta con el soporte es más débil, favoreciendo así la aglomeración de los átomos metálicos y por tanto a la obtención de partículas de NiO tras la calcinación.

Esencialmente, esta técnica consiste en añadir al soporte una disolución de una sal que contiene el precursor metálico, cuya concentración se ha seleccionado previamente para alcanzar un contenido fijado del componente metálico en el catalizador final. El volumen de la disolución de la sal precursora es el mismo que el volumen de saturación de los poros del soporte, reduciendo así la deposición del precursor metálico sobre la superficie externa del soporte. La disolución se añade al sólido poroso gradualmente gota a gota, removiendo durante todo el proceso, hasta que los poros se van llenando mediante fuerzas capilares y el sólido adquiere una textura pastosa. Posteriormente, se seca la pasta formada para eliminar el disolvente quedando así impregnada la sal del precursor metálico en el interior de la estructura porosa y seguidamente se calcina.

1.11.3. Mecanismo bifuncional: metal/ácido

El carácter bifuncional de estos catalizadores heterogéneos de níquel disperso en aluminosilicatos porosos ácido se debe a que la reacción implica dos tipos de mecanismos, detallados a continuación, que ocurren de forma consecutiva, es decir mediante una reacción de tipo cascada [50,130-132].

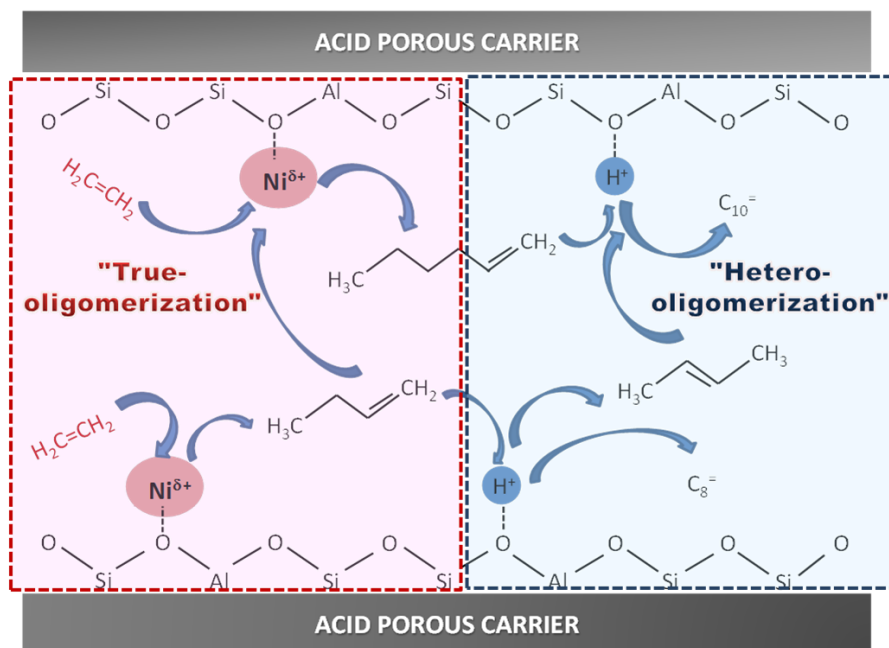


Figura 1.28. Esquema del mecanismo de oligomerización de etileno en catalizadores bifuncionales de níquel disperso en aluminosilicatos porosos ácido. Adaptado de [131].

El primer mecanismo tiene lugar en los centros de Ni (proceso que se conoce como *true-oligomerization*) donde el etileno se activa y oligomeriza conduciendo a α -olefinas lineales de cadena corta (en el rango C₄-C₈) con número par de átomos de carbono que siguen una distribución de tipo Schulz-Flory. Es importante enfatizar que, dado que la oligomerización de etileno ocurre en los centros de Ni y no en los centros ácidos del soporte como veremos más adelante, la actividad (es decir, la conversión de etileno) en estos catalizadores bifuncionales está determinada por los centros activos accesibles de Ni en superficie. Por lo tanto, la actividad catalítica es función de la concentración de fase activa de Ni, de su dispersión por gramo de catalizador y también de la actividad intrínseca por centro activo de Ni por unidad de tiempo (turnover frequency o TOF (frecuencia de repetición) = n° moles obtenidos de producto / tiempo x moles de catalizador) ya que, a efectos prácticos, a menudo estos catalizadores heterogéneos presentan no-uniformidad de sus centros activos de Ni. Dada la

heterogeneidad de las especies de Ni existe una amplia variedad de centros de Ni potencialmente activos. Esto ha dificultado la elucidación de la naturaleza de los centros activos de Ni bajo condiciones reales de operación, contribuyendo a que, a día de hoy, a pesar de los numerosos estudios publicados en este campo, todavía no se haya alcanzado un consenso en este aspecto fundamental. Estas discrepancias en cuanto a los distintos centros activos de Ni propuestos en la literatura se abordarán en más en detalle en la sección 1.13.1. Asimismo, independientemente de cuál sea la naturaleza de los centros activos de Ni, el mecanismo de reacción a través del cual estas especies de Ni son capaces de activar y oligomerizar el etileno sin requerir de la intervención de un co-catalizador tampoco está exento de controversia e intenso debate (ver sección 1.13.2).

Posteriormente, el segundo mecanismo de estos catalizadores bifuncionales está basado en la catálisis ácida, donde los oligómeros formados sobre los centros de Ni reaccionan en los centros ácidos de tipo Brønsted del soporte del aluminosilicato aumentando el peso medio molecular de las cadenas hidrocarbonadas y por tanto promoviendo la formación de oligómeros líquidos (C_{5+}). Esto se da mediante un mecanismo que implica la formación de iones carbenio y el proceso es conocido como *hetero-oligomerization*. Dependiendo de las condiciones de operación, los centros Brønsted también pueden originar reacciones de transferencia de hidrógeno, isomerización y craqueo (β -escisión) dando lugar a una mezcla compleja de hidrocarburos de alto peso molecular que incluyen olefinas ramificadas y oligómeros con número impar de átomos de carbono. De hecho, seleccionando adecuadamente las variables de reacción (temperatura, presión y tiempo de contacto) y ajustando durante la síntesis las dos funciones catalíticas del catalizador bifuncional (relación Ni/H⁺, número y la fortaleza de los centros ácidos de Brønsted, porosidad del soporte etc.), podríamos, a priori, dirigir la reacción selectivamente hacia un producto u otro. Es decir, en función de la demanda de mercado, se podría por ejemplo adaptar el proceso para favorecer la producción de α -olefinas lineales de interés para la industria petroquímica, o bien dirigir el proceso para la obtención de oligómeros líquidos altamente ramificados en el rango de la gasolina (C_5 - C_{12}) o en el rango del diésel (C_{12} - C_{22}). Estos precursores de combustibles líquidos sintéticos podrían comercializarse como componentes de la gasolina de alto octanaje o del diésel de alto índice de cetano tras someterlos a una simple etapa de hidrogenación.

1.12. Antecedentes bibliográficos

Las primeras publicaciones referentes a la oligomerización heterogénea de etileno mediante el empleo de catalizadores bifuncionales de níquel disperso en aluminosilicatos porosos ácidos datan de la época de los 80. A día de hoy, 4 décadas después, este proceso sigue siendo de elevado interés y por tanto objeto de numerosas publicaciones. A continuación, se detallan los catalizadores más estudiados, clasificándolos como zeolíticos o mesoporosos, haciendo mención sólo aquellas publicaciones más relevantes y sus resultados.

1.12.1. Catalizadores de Ni soportado en zeolitas

La oligomerización de etileno se ha estudiado en catalizadores de Ni soportado en distintas zeolitas tales como X [133], Y [49,134-136], USY [130], MCM-22 [131], MCM-36 [131], Beta [137-139], y SSZ-24 [140,141].

Los primeros trabajos publicados para llevar a cabo la oligomerización heterogénea de etileno empleando catalizadores Ni-zeolita se centraron en el uso de zeolitas de tipo faujasita (X e Y) ricas en Al. Se eligieron estos soportes por presentar una estructura de poro grande (anillos de 12 miembros) y por su relativamente alta capacidad de intercambio iónico. Por ejemplo, uno de los primeros trabajos sobre el estudio de la oligomerización heterogénea de etileno dirigida a la obtención de combustibles líquidos fue publicado por Heveling y col. [49] en el año 1988. Estos autores emplearon catalizadores Ni-NaY preparados por intercambio iónico con un contenido de Ni entre 1.1 y 3.7 % en peso, donde observaron que al aumentar el contenido de Ni aumentaba la actividad catalítica y la selectividad a oligómeros en el rango de diésel. Al representar la actividad catalítica frente a la temperatura de reacción observaron una curva tipo volcans con dos máximos, uno a baja temperatura (100-150 °C) donde se obtuvo una distribución de productos de tipo ASF, y otra a alta temperatura (> 300 °C) con una contribución no despreciable de reacciones secundarias catalizadas por el centro ácido (hetero-oligomerización). Asimismo, este tipo de catalizadores Ni-Y también se han reportado para llevar a cabo la dimerización de etileno con el objetivo de maximizar la selectividad de 1-buteno mediante la aplicación de condiciones de reacción más moderadas ($T \leq 70$ °C) [135,136].

Lamentablemente, aunque los catalizadores preparados a partir de zeolitas X e Y exhiben una elevada actividad, también sufren una importante desactivación como consecuencia de la acumulación de oligómeros pesados y voluminosos que permanecen atrapados en los microporos, especialmente en el interior de las cajas y cavidades presentes en su estructura [49,130,135,136]. La formación de estos oligómeros pesados se ve favorecida por una elevada fortaleza y/o concentración de los centros ácidos de Brønsted lo que sumado a la topología puramente microporosa de estos soportes incrementa las limitaciones difusionales intracristalinas. De hecho, la desaluminación de la zeolita Y, USY, mejoró la actividad catalítica gracias a dos factores, por una parte, a su acidez más moderada en comparación a la zeolita de partida, lo que limitó la formación de oligómeros de muy alto peso molecular, y por otro, al aumento de la accesibilidad a los poros atribuida a la formación de cierta mesoporosidad debido a la destrucción parcial de la estructura en el proceso de desaluminización. Bajo condiciones de operación moderadas (50-70 °C, 40 bar), dada la menor contribución de los centros ácidos a través del mecanismo de hetero-oligomerización, obtuvieron casi exclusivamente olefinas en el rango C₄-C₁₂ con número par de átomos de carbono y con un máximo de conversión a etileno a 50 °C [130].

En este sentido, el catalizador Ni-MCM-36, que es una zeolita laminar pilareada que deriva del mismo precursor que MCM-22 pero presenta un sistema de poros bimodal (con microporos en el interior de las láminas y mesoporos en los espacios interlaminares, ver Figura 1.29), mostró una mayor actividad y estabilidad durante la reacción con respecto a la zeolita puramente microporosa Ni-MCM-22 [131].

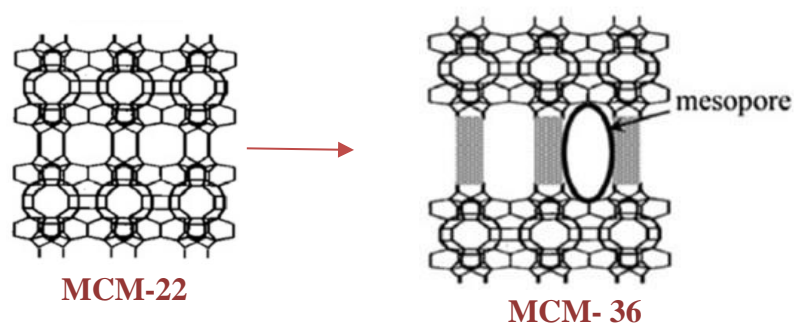


Figura 1.29. Estructura de las zeolitas MCM-22 y MCM-36. Adaptada de [142].

Adicionalmente, otra alternativa, ya mencionada anteriormente en la sección 1.11.1.1.1, para reducir las limitaciones difusionales es el uso de zeolitas nanocristalinas. De hecho, como se verá después en el capítulo 4 de la presente tesis, fue

nuestro grupo de investigación quién reportó el primer catalizador Ni-zeolita estable para la oligomerización de etileno empleando una zeolita Beta nanocristalina. Recientemente, conclusiones similares fueron obtenidas por Henry y col. [138] en un estudio comparativo con catalizadores de Ni en zeolita HBeta microcristalina y nanocristalina preparados por intercambio iónico con igual contenido metálico (2,2 % peso). Aunque ambos catalizadores mostraron una rápida desactivación inicial, seguido de un período de desactivación mucho más lento, la actividad catalítica del catalizador nanocristalino fue bastante mayor. Esta menor actividad catalítica observada en catalizador microcristalino se atribuyó a mayores restricciones difusionales lo que favorece la acumulación de productos más pesados dentro de los poros.

Por otra parte, Seufitelli y col. [137] publicaron recientemente un trabajo donde también emplean catalizadores Ni-HBeta para llevar a cabo un estudio de la actividad catalítica y las especies adsorbidas sobre el catalizador bajo condiciones subcríticas (34.5 bar, 100 °C) y supercríticas (58.6 bar, 100 °C). Mediante técnicas FTIR y GC-MS/FID observaron que la reacción de oligomerización de etileno llevada a cabo en medio supercrítico favorece la formación de oligómeros de mayor peso molecular y aumenta la cantidad de coque (de naturaleza alifática) adsorbido sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, bajo estas condiciones supercríticas se promueve a su vez la disolución del coque adsorbido, restaurando la superficie del catalizador y por tanto prolongando su vida útil.

Teniendo en cuenta lo expuesto en este apartado, parece claro que la mayor problemática que presentan los catalizadores Ni-zeolita es su rápida desactivación debido a las limitaciones difusionales generadas por la acumulación de oligómeros pesados y voluminosos. Como se ha visto, disminuyendo la densidad de los centros ácidos e introduciendo cierta mesoporosidad en estos materiales, bien sea por el empleo de zeolitas desaluminizadas, nanocristalina o pilareados, aumenta notablemente la actividad y estabilidad del catalizador en la reacción de oligomerización. No obstante, cabe mencionar que una reducción en la densidad y/o fortaleza de los centros ácidos de Brønsted reduce la contribución de dichos centros a través del mecanismo de hetero-oligomerización. Esto implica un aumento en la formación de productos con una distribución de tipo Schuz-Flory y por tanto una reducción en la fracción de oligómeros líquidos (C_{5+}).

1.12.2. Catalizadores de Ni soportado en aluminosilicatos amorfos mesoporosos

El uso de catalizadores de Ni soportados matices amorfas mesoporosas obviamente reduce las limitaciones estéricas y difusionales que presentan los materiales microporosos. Su elevada área superficial y alto volumen de poro hacen que sean una excelente opción como soportes de catalizadores heterogéneos en reacciones que implican la formación de moléculas pesada y voluminosas. En este sentido, la oligomerización de etileno se ha estudiado en la literatura empleando catalizadores de Ni soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [143-153], Al-MCM-41 [132,154-156] y Al-SBA-15 [157].

En cuanto a los estudios con catalizadores Ni- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ son de particular relevancia los numerosos trabajos publicados por Nicolaidis y col. [143-150]. En la década de los 80 y 90, estos autores ya determinaron que la actividad y la selectividad de los catalizadores de Ni-sílice-alúmina depende en gran medida de las condiciones de reacción [143,144,148], la concentración de níquel [143,150] y la acidez del soporte [149]. Al representar la actividad catalítica (a 35 bar y $\text{MHSV}=2 \text{ g}_{\text{alim}}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$) frente a la temperatura de reacción [143,144] obtuvieron una curva tipo volcans con dos máximos, muy similar a la que observaron años antes en catalizadores Ni-NaY [49], donde se alcanzaron conversiones cercanas al 99%. El primer máximo se detectó a baja temperatura alrededor de los 120 °C, con una distribución de productos en el rango $\text{C}_4\text{-C}_{22}$ y una mayor contribución de *true-oligomerization* y el otro máximo a temperaturas superiores a 300 °C con una mayor contribución de reacciones asociadas a la *hetero-oligomerization*. De hecho, cabe resaltar que a 120 °C el catalizador mostró una estabilidad sorprendente, manteniendo la elevada conversión de etileno durante 22 días [143,144]. Por el contrario, la desactivación de los catalizadores se evidenció en el régimen de alta temperatura, siendo particularmente rápida por encima de 300 °C [143].

Adicionalmente, sus resultados mostraron que un aumento en la concentración de Ni aumentaba la actividad catalítica y producía un cambio en la distribución del peso molecular de los oligómeros formados hacia productos más ligeros [144,150]. Sin embargo, determinaron que los catalizadores preparados por intercambio iónico, con un menor contenido de Ni en comparación aquellos preparados por impregnación (0.73 y 3.84%, respectivamente), exhibían una mayor actividad por centro de Ni [143,144,150] y una mayor selectividad a oligómeros en el rango de diesel [143,144]. En esta misma

línea, Davydov y col. [158] empleando catalizadores de Ni-alúmina sulfatada preparados por intercambio iónico e impregnación con contenidos de Ni de 1.7 y 3.5 % en peso, respectivamente, también concluyeron que la actividad por centro de Ni era mayor en el catalizador preparado por intercambio iónico. Estos autores sugirieron que mediante este método se obtiene una mejor dispersión lo que posibilita que aun con menores % en peso de Ni en el catalizador se pueda introducir una mayor cantidad de cationes aislados de Ni. Desafortunadamente, estudios comparativos entre los diferentes métodos de incorporación de la función metálica llevados a cabo con contenidos de Ni muy dispares, dificulta establecer relaciones claras entre el método de preparación y el comportamiento catalítico.

Sohn y col. [153] estudiaron catalizadores de sulfato de Ni soportado $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, los cuales mostraron una elevada actividad catalítica en la dimerización de etileno incluso a temperatura ambiente. Atribuyeron la alta actividad a un aumento significativo en la densidad y fortaleza de los centros ácidos debido a la adición de hasta un 15% de NiSO_4 . La conversión máxima de etileno obtenida fue del 60%, donde sólo se detectaron trazas de hexeno.

Por otra parte, los primeros en combinar experimentos catalíticos ($T=170\text{-}230\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{et}}=1.5\text{-}3.5\text{ bar}$, $P_{\text{t}}=15\text{-}35\text{ bar}$) con un modelo microcinético basado en etapas elementales (Single Event Microkinetic Model) fueron Toch y col. [152] en una publicación reciente. Para ello, emplearon un catalizador $\text{Ni-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnación con un 1.8% en peso de Ni. Independiente de las condiciones de operación, el catalizador mostró una distribución de producto tipo Schulz-Flory con olefinas lineales de cadena corta y número par de átomos de carbono y una selectividad a butenos de entre el 80-90%. En base a estos resultados y a la ausencia de centros ácidos fuertes, concluyeron la actividad catalítica era exclusiva de los centros catiónicos de Ni. Además, mostraron que el aumento en la velocidad espacial, temperatura y presión parcial de etileno resultaban en un aumento de la conversión de etileno.

En cuanto al uso de catalizadores mesoporosos ordenados como Ni-Al-MCM-41 y Ni-Al-SBA-15, cabe resaltar la importante contribución que han hecho Hulea y col. a través de sus numerosas publicaciones [132,154-157], donde ha quedado de manifiesto el elevado potencial de estos catalizadores para la oligomerización de etileno mostrando actividades muy altas en condiciones de reacción moderadas.

Empleando catalizadores Ni-Al-MCM41, estos autores estudiaron la influencia que ejerce en el comportamiento catalítico la temperatura de reacción [132,154] y la relación Si/Al [154]. Para ello, prepararon catalizadores por intercambio iónico con contenidos de Ni entre 0.3 y 0.6 % en peso y una relación Si/Al en el rango entre 10 y 80 [154]. Los catalizadores con menor densidad de centros ácidos (mayor relación Si/Al) resultaron ser más activos y estables que los catalizadores con menor relación Si/Al durante la oligomerización de etileno en un reactor discontinuo. Atribuyeron estos resultados a una mayor desactivación por la acumulación de oligómeros pesados fuertemente adsorbidos al emplear catalizadores con una baja relación Si/Al. En cuanto a la influencia de la temperatura, al igual que sucedía con los catalizadores Ni-SiO₂-Al₂O₃, se obtuvo una curva tipo volcans con un máximo de actividad a 150 °C. A baja temperatura, los principales productos obtenidos fueron alquenos en el rango C₄-C₁₂ con número par de átomos de carbono y una distribución de productos del tipo Schulz-Flory, lo que indica que bajo estas condiciones moderadas las reacciones catalizadas por los centros ácidos (hetero-oligomerización) no ocurren a un nivel significativo [132,154]. En cambio, al aumentar la temperatura por encima de los 100 °C, obtuvieron una distribución anti-Schulz-Flory, aumentando la selectividad a olefinas C₆, C₈ y C₁₀₊ [132,154], aunque lamentablemente la actividad catalítica experimentó un notable descenso a partir de los 150 °C el cual fue atribuido a la desactivación por acumulación de oligómeros pesados generados a través de la hetero-oligomerización [154]. Cabe resaltar, que operando en un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) a T = 30 °C, P = 30 bar, y WHSV = 2.1 h⁻¹ la estabilidad mejoró significativamente [132]. Bajo estas condiciones, empleando un catalizador Ni-Al-MCM41 con una relación Si/Al de 30 preparado mediante intercambio iónico con 0.5% en peso de Ni, obtuvieron una conversión estable de etileno del 95% durante 7 días y una distribución de productos del tipo Schulz-Flory.

Adicionalmente, la influencia del contenido de Ni en el comportamiento catalítico de catalizadores Ni-Al-MCM41 durante la oligomerización de etileno en un reactor discontinuo fue abordado por Lacarriere y col. [156]. Para realizar este estudio prepararon catalizadores con cargas de Ni comprendidas en el rango de 1.4 - 7.5% en peso. Los catalizadores con contenidos de Ni por debajo del 2% en peso fueron preparados por intercambio iónico mientras que los que tienen más del 2% en peso de Ni por impregnación. Sus resultados mostraron que la actividad catalítica, en un reactor

discontinuo, aumentaba al aumentar el contenido de Ni hasta un 2% en peso, después se mantuvo constante entre el 2 y el 5.5% en peso de Ni, y luego disminuyó para contenidos de Ni por encima del 5,5% en peso. Este descenso de la actividad catalítica se atribuyó al bloqueo parcial de los poros (evidenciado mediante adsorción de N₂) por la formación de partículas de NiO másicas detectadas por TPR a elevadas cargas de Ni. En cambio, el perfil TPR de los catalizadores con contenidos de hasta 2% en peso de Ni sólo mostraron un pico de reducción a alta temperatura (710 °C) atribuido a cationes aislados de Ni en posiciones de intercambio iónico.

En relación a la reacción de oligomerización empleando catalizadores Ni-Al-SBA-15, estos fueron estudiados por Andrei y col. [157] donde emplearon un catalizador con un 2.6% en peso de Ni y una baja relación Si/Al de 7. El Al se introdujo en el soporte SBA-15 mediante tratamientos post-síntesis logrando incorporar la mayor parte de éste en posiciones tetrahédricas de la red. Operando a una presión de 30 bar, observaron que al aumentar la temperatura de 50 a 150 °C el catalizador exhibía un fuerte aumento en la conversión de etileno de 14 al 90%, respectivamente, y además se mantenía estable durante 80 h. Asimismo, el que aumento de temperatura favorece la obtención de una distribución de oligómeros de tipo anti-Schulz-Flory en el rango C₄-C₁₂ con una mayor concentración de olefinas C₆ y C₈.

Como se ha visto en este apartado, en general estos catalizadores presentan una elevada actividad. Además, la mesoporosidad facilita la difusión de los oligómeros producidos mejorando notablemente la estabilidad con respecto a la obtenida con los catalizadores zeolíticos. Sin embargo, es importante optimizar la relación Ni/Al y la temperatura de reacción ya que, como se ha visto, estos parámetros influyen notablemente en la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores. En general, una elevada temperatura de reacción y/o una alta concentración de centros ácidos favorece una distribución anti-Schulz-Flory, aunque si son demasiado altas también pueden acelerar los procesos de desactivación por acumulación de oligómeros pesados a través de una mayor contribución de la hetero-oligomerización. Asimismo, esta desactivación también puede darse por un contenido de Ni muy alto lo que produce un aumento en el bloqueo de poros por la formación de partículas de NiO másicas.

1.13. Estado del arte

Como se ha mencionado anteriormente, hay dos puntos clave de elevada controversia en la literatura donde todavía no existe un consenso, a pesar de ser ambos aspectos fundamentales para el diseño de nuevos catalizadores de actividad mejorada. Estos aspectos críticos son la naturaleza y estado de oxidación del centro activo de Ni y el mecanismo de iniciación en ausencia de co-catalizadores. A continuación, entraré más en detalle en estas controversias descritas en la literatura.

1.13.1. Naturaleza del centro activo de Ni

Con respecto a la naturaleza de las especies activas de níquel está generalmente aceptado en la literatura que son centros aislados de Ni catiónico en posiciones de intercambio iónico (es decir, intercambiados por los protones que compensan la carga negativa asociada al Al tetraédrico), aunque aparecen discrepancias respecto el estado de oxidación. Los primeros estudios publicados donde se hacía referencia al centro activo de Ni en su mayoría proponían como especie activa a cationes monovalentes de Ni⁺ [133,135,153,158-162], incluso hay estudios donde proponen ambas especies catiónicas, Ni⁺ y Ni²⁺ [155]. Sin embargo, las conclusiones de estos trabajos están basadas principalmente en resultados obtenidos a través del estudio de las especies presentes en los catalizadores frescos activados mediante el empleo de técnicas de caracterización *ex situ*. De hecho, la mayor parte de los estudios publicados recientemente, llevados a cabo mediante técnicas espectroscópicas o estudios teóricos, proponen a los cationes de Ni divalente como la especie activa [138,139,141,163,164].

En este sentido, debido a la elevada capacidad de intercambio iónico de las zeolitas en relación a los materiales amorfos mesoporosos, las zeolitas deberían favorecer la obtención de una mayor concentración de las especies de Ni postuladas como activas. De hecho, en catalizadores amorfos mesoporosos como Ni-Al-MCM41 con una baja densidad de centros ácidos (es decir, alta relación Si/Al), donde por tanto la presencia de dos H⁺ cercanos parece poco probable, se han propuesto especies aisladas [Ni(II)-OH]⁺, formadas a partir de la participación concertada de especies OH⁻ y Ni²⁺ [164]. No obstante, parece cuestionable que dichas especies persistan tras los pretratamientos estándar (en atmosfera inerte y elevada temperatura 300 °C) necesarios para llevar a cabo la activación del catalizador previo a la reacción de oligomerización [140].

Lamentablemente, la desactivación observada en los catalizadores zeolíticos ha obstaculizado la realización de estudios comparativos que permitan establecer relaciones claras entre la estructura del centro de Ni y su reactividad. Asimismo, cabe mencionar, que como veremos más adelante en la presente tesis doctoral, los centros aislados de Ni catiónico en posiciones de intercambio iónico no son las únicas especies de Ni presentes en la superficie de estos catalizadores de Ni disperso en aluminosilicatos porosos ácidos. De hecho, podemos encontrar también centros aislados de Ni²⁺ intercambiado en silanoles ácidos y cationes Ni²⁺ localizados en la superficie partículas de NiO [138].

A pesar de que los cationes monovalentes no son el estado de oxidación habitual del níquel, se ha propuesto en literatura que la estabilización de estas especies Ni⁺ se puede llevar a cabo mediante la reducción parcial de centros aislados de Ni²⁺ catiónico en posiciones de intercambio iónico durante la activación térmica del catalizador [138,153,155,159,161] o tras su exposición a atmósferas reductoras tales como H₂ [133,135], CO a temperatura ambiente o a elevadas temperaturas (300-450 °C) [158,165,166] o etileno [135,138,161].

A este respecto, uno de los primeros trabajos publicado por Bonneviot y col. [133] proponen como especies activas en la dimerización de etileno a cationes monovalentes de Ni⁺ dispersos en la zeolita CaX. La detección de las especies Ni⁺ se llevó a cabo mediante espectroscopía EPR. Las especies de Ni²⁺ presentes inicialmente en el catalizador se redujeron parcialmente a Ni⁺ mediante un pretratamiento con hidrógeno y a continuación se evaluó la actividad catalítica antes y después de dicha reducción. La actividad de los catalizadores reducidos fue mayor, mientras que la actividad de los no reducidos donde las especies Ni²⁺ son las únicas presentes, se atribuyó a una reducción de estas especies con el etileno durante la reacción. A pesar de ello, los autores no fueron capaces de encontrar evidencias EPR de dicha reducción con etileno. Conclusiones similares fueron obtenidas por Elev y col. [135] donde proponen como especie activa en catalizadores Ni-CaY a cationes Ni⁺, generados tras la exposición del catalizador a una atmósfera reductora de H₂. Observaron una relación lineal entre la conversión y la concentración de estas especies detectadas mediante espectroscopía EPR. Sin embargo, cabe mencionar que la concentración de iones Ni⁺ paramagnéticos detectados por EPR se estimó en tan solo el 1–2% del total de Ni presente en el

catalizador. Por lo tanto, llegar a una conclusión definitiva sobre el papel de los cationes Ni^+ basado únicamente en mediciones de EPR parece cuestionable dado que esta técnica no es capaz de detectar a las especies diamagnéticas de Ni^{2+} .

Por otra parte, hay un buen número de trabajos donde se proponen especies Ni^+ como centros activos en base a la caracterización de los catalizadores empleando espectroscopía FTIR con adsorción de CO a temperatura ambiente. En este sentido, Davydov y col. [158] estudiaron la naturaleza de los centros activos de Ni en catalizadores de Ni-intercambiado en alúmina sulfatada empleando esta técnica. Estos autores concluyeron que las especies aisladas de Ni^+ , son los centros activos para la oligomerización de etileno a temperatura ambiente y presión atmosférica, y que se forman a partir de la reducción de especies aisladas de Ni^{2+} con la participación de centros Brønsted. Para soportar esta teoría llevaron a cabo sobre el catalizador activado tratamientos de reducción con CO a diferentes temperaturas (300 y 400 °C). Encontraron diferencias en la actividad catalítica en función del procedimiento de activación-reducción, siendo esta mayor cuando se empleó el procedimiento de reducción con CO a mayor temperatura, lo que atribuyeron a que dicho procedimiento proporcionaba una mayor concentración de especies Ni^+ . Asimismo, mediante FTIR-CO a temperatura ambiente, Sohn y col. [153,159] también propusieron a las especies monovalente de Ni como los centros activos en la dimerización de etileno en catalizadores de sulfato de Ni soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [159] y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [153]. De acuerdo con estos autores, la formación de estas especies ocurre durante el pretratamiento que se lleva a cabo evacuando el catalizador a diferentes temperaturas durante 1h. Conclusiones similares fueron obtenidas por Lallemand y col. [155] donde observaron también mediante FTIR-CO a temperatura ambiente, que la activación de los catalizadores Ni-Al-MCM41 y NiY a 550°C en atmosfera inerte producía una reducción parcial de los cationes Ni^{2+} a Ni^+ , por lo que sugirieron que ambas especies catiónicas eran activas en la reacción de oligomerización de etileno. No obstante, cabe resaltar que, como se verá en el capítulo 4 de la presente tesis, la adsorción de CO a temperatura ambiente puede reducir las especies de Ni^{2+} a Ni^+ , haciendo pues dudosa cualquier asignación de centros activos basándose exclusivamente en la técnica de FTIR-CO a temperatura ambiente.

En contraposición, uno de los primeros trabajos donde se postularon las especies divalentes de Ni como los únicos centros activos para la oligomerización de etileno fue publicado en 1980 por Wendt y col. [167] empleando un catalizador NiO/Al₂O₃-SiO₂. Estas especies fueron las únicas detectadas mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) después de un tratamiento in situ con etileno. Observaron una mayor actividad catalítica en los catalizadores NiO/Al₂O₃-SiO₂ en comparación a aquellos preparados sin Al₂O₃, o con bajos contenidos de Al₂O₃, por lo que sugirieron que las especies activas de Ni eran centros aislados de Ni²⁺ coordinativamente insaturados con cationes Al³⁺ localizados en sus proximidades. Cabe resaltar que todavía hoy se desconoce la razón por la cual las especies de Ni son más activas en presencia de especies de Al, de hecho, este tema se abordará en el capítulo 8 de la presente tesis. De acuerdo con estos autores [167] hay dos posibles interpretaciones, o bien la densidad electrónica de los cationes de Ni²⁺ podría verse influenciada por la presencia de cationes Al³⁺ localizados cerca, o bien las especies de aluminio están directamente involucradas junto con las especies de Ni en el mecanismo de iniciación para la activación del etileno.

La naturaleza de los centros activos se investigó en un catalizador microcristalino de Ni-H-Beta (2,2% en peso de Ni) esta vez mediante el empleo de FTIR-CO a baja temperatura antes y después de la reacción in situ con etileno [138]. Los autores muestran que tras exponer al catalizador a un flujo de etileno a 150 °C durante 30 min desaparecen por completo las bandas FTIR-CO atribuidas a las especies de Ni²⁺ en posiciones de intercambio iónico (2212 y 2205 cm⁻¹). No obstante, consideran como centros activos a estas especies aisladas de Ni²⁺ en posiciones de intercambio iónico, a pesar de que en los ensayos catalíticos en condiciones de reacción estándar (T = 120 °C, P_{C₂H₄} = 25.1 bar) el catalizador tras 300 minutos de reacción sigue exhibiendo una significativa actividad catalítica. Los centros de Ni²⁺ intercambiado en silanoles, cuya banda FTIR-CO localizada a 2195 cm⁻¹ se sigue observando tras la reacción con etileno, son considerados como especies espectadoras. Como se verá más adelante en el capítulo 7, estos resultados son contrapuestos a los obtenidos en la presente tesis doctoral.

Adicionalmente, un reciente estudio de Brogaard y col. [141] para determinar las especies activas de Ni en la oligomerización de etileno con catalizadores Ni-SSZ-24, sugiere en base a resultados obtenidos mediante simulaciones de dinámica molecular

basada en la teoría funcional de la densidad (DFT-MD), que los centros activos son complejos móviles de Ni^{2+} . Proponen que la formación de dicho complejo se puede dar mediante la adsorción de dos moléculas de etileno a una especie Ni-alquil generando así el centro activo móvil $[(\text{eteno})_2\text{-Ni-alquil}]^+$ en los poros de la zeolita. Cabe resaltar, que sugieren que la formación de las especies Ni-alquil se origina de especies $[\text{Ni(II)-OH}]^+$ análogas a las propuestas por Agirrezabal-Telleria y col. [164]. Se dan más detalles de este mecanismo de iniciación en la siguiente sección (ver Figura 1.34).

1.13.2. Mecanismo de iniciación

El mecanismo de reacción a través del cual estas especies de Ni son capaces de activar y oligomerizar el etileno tampoco está exento de controversia e intenso debate. En este sentido, la mayor parte de las investigaciones proponen un mecanismo de coordinación-inserción similar al mecanismo Cossee-Arlman propuesto para los sistemas homogéneos basados en complejos organometálicos de metales de transición, descrito en la sección 1.8.1. [138-141,152,168]. De hecho, se ha propuesto este mecanismo para distintos tipos de catalizadores Ni-aluminosilicatos basándose tanto en estudios cinéticos [138,152,169], experimentos de marcaje isotópico [170] y cálculos teóricos empleando la teoría funcional de la densidad (DFT) [140,141,170]

No obstante, la cuestión central y más controvertida en estos casos resulta análoga a la expuesta anteriormente para los catalizadores heterogéneos Phillips (Cr/SiO_2) empleados para polimerización (descrita en la sección 1.8.2.) y es elucidar cómo el etileno se activa y oligomeriza sobre la especie de níquel en ausencia de activadores de tipo alquil aluminio [139-141,152,157]. Como ya se ha mencionado anteriormente, la intervención de un co-catalizador en los sistemas homogéneos es esencial para alquilar el metal y generar un primer enlace M-C el cual es requerido para que la propagación de la cadena pueda proceder a través del mecanismo clásico de Cossee-Arlman (ver Figura 1.30). A día de hoy, como se verá a continuación, tampoco existe un mecanismo de iniciación consensuado para la oligomerización heterogénea de etileno en catalizadores Ni-aluminosilicatos que resuelva esta intrigante cuestión, aunque cabe resaltar que la literatura más reciente en este campo está focalizada en gran medida en abordar dicho interrogante.

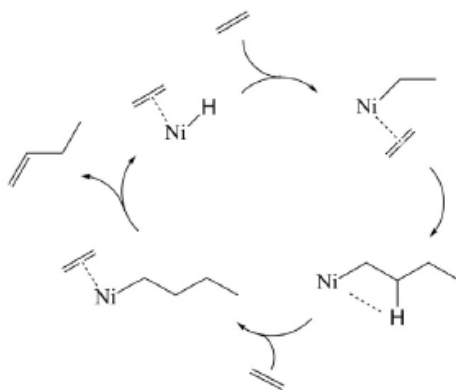


Figura 1.30. Esquema del mecanismo de reacción Cossee-Arlman. Reproducido de ref. [138], Copyright (2017), con permiso de Elsevier.

Algunos autores proponen la intervención de un centro Brønsted para generar centros Cossee Arlman (Ni-H) [136,152]. Por ejemplo, Ng y col. [136] observaron que al envenenar selectivamente los centros ácidos Brønsted la actividad catalítica disminuye considerablemente. Por ello, proponen que la proximidad entre centros Brønsted y las especies de Ni podría generar especies Ni-H a partir de las cuales la reacción puede continuar a través del mecanismo Cossee-Arlman. A su vez, cabe mencionar que sugieren también un posible rol promocional de los centros Brønsted en la actividad de los centros de Ni. Aunque no muestran evidencias experimentales, atribuyen este rol promocional a la capacidad de extracción de electrones desde los centros de Ni a los centros Brønsted, reduciendo por tanto la densidad electrónica alrededor del centro de Ni lo que resulta en una mejor coordinación del etileno. En esta misma línea, se ha descrito que estas especies Ni-H pueden formarse a través de la reacción de centros ácidos de Brønsted con especies neutras Ni^0 (ver Figura 1.31) [140,171] o especies catiónicas de Ni [152].

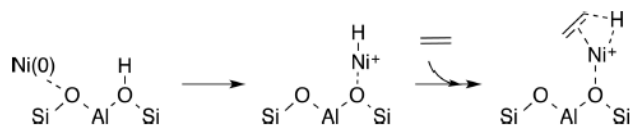


Figura 1.31. Formación de un centro Cossee-Arlman a partir de níquel metálico y un centro Brønsted. Reproducido con permiso de ref. [140]. Copyright (2016) American Chemical Society.

Otro tipo de mecanismo que fue propuesto por Andrei y col. [157] para catalizadores Ni-Al-SBA-15 en base a la distribución de productos obtenida durante la oligomerización de etileno, implica la formación de metalaciclos a través del

acoplamiento oxidativo de dos monómeros de etileno al centro de Ni coordinativamente insaturado. Este mecanismo se muestra en la Figura 1.32 y se describió en detalle en la sección 1.8.2.

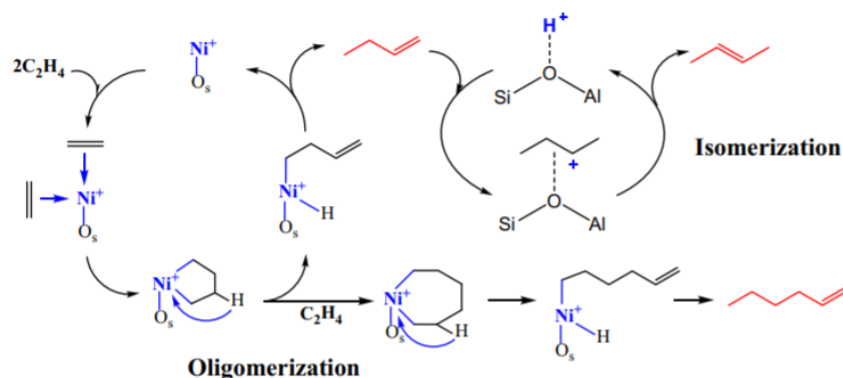


Figura 1.32. Esquema del mecanismo de reacción de metalociclos propuesto por Andrei y col. Reproducido de ref. [157], Copyright (2015), con permiso de Elsevier.

Por otra parte, recientemente Brogaard y col. [138,140], empleando cálculos teóricos DFT, han propuesto para la oligomerización de etileno en catalizadores Ni-SSZ-24 y Ni-HBeta un mecanismo Cossee-Arlman iniciado mediante la transferencia de protón. Como muestra la Figura 1.33, la creación de un centro Cossee-Arlman (Ni-H, Ni-C₂H₅) se inicia mediante ruptura heterolítica de un enlace C-H del etileno transfiriendo un protón a un oxígeno de la red generando así un nuevo centro Brønsted y una especie Ni-butenil. A continuación, la abstracción del hidruro en posición β de la especie Ni-butenil al centro Ni libera butadieno como el primer producto y regenera el centro activo como Ni-H a partir del cual la reacción puede continuar a través del mecanismo Cossee-Arlman. Como puede verse este mecanismo de iniciación también se caracteriza por la ausencia de grupos metilo.

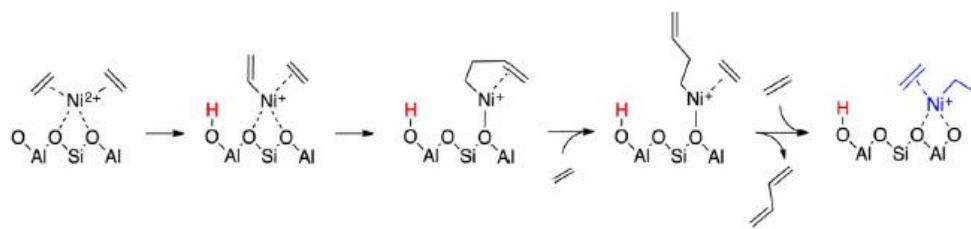


Figura 1.33. Formación del centro Cossee-Arlman iniciado a través de un mecanismo de transferencia de protón. Reproducido de ref. [138], Copyright (2017), con permiso de Elsevier.

En cambio, pocos años después, un nuevo estudio publicado recientemente por Brogaard y col. [141] y llevado a cabo también mediante cálculos teóricos DFT en catalizadores Ni-SSZ-24, propone otro mecanismo de iniciación diferente para explicar

la formación del centro Cossee-Arlman Ni-C₂H₅. En esta ocasión, sugieren que la reacción se inicia en especies [Ni(II)-OH]⁺. El mecanismo se muestra en la Figura 1.34, donde tras la inserción de una molécula de etileno seguido por un paso de deshidratación se forma una especie Ni-vinilo sobre la cual se inserta otra molécula de etileno. A continuación, la reacción transcurre de forma análoga a la Figura 1.33 anterior, donde la abstracción del hidruro en posición β al centro Ni libera butadieno como el primer producto y regenera el centro activo como Ni-H, a partir del cual puede coordinarse otra molécula de etileno formando el centro Ni-C₂H₅. De hecho, como se menciona en la sección 1.13.1, estas especies [Ni(II)-OH]⁺ fueron sugeridas como especies activas por Agirrezabal-Telleria y col. [164], aunque en aquel momento Brogaard y col. [140] ponían en duda que dicha especie pudiera persistir tras los pretratamientos estándar de activación del catalizador.

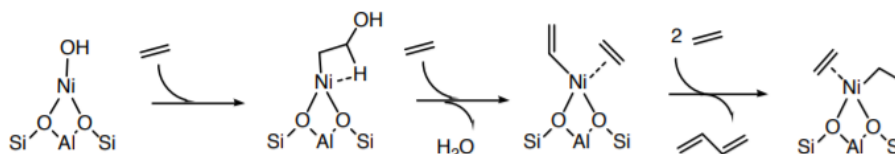


Figura 1.34. Formación del centro Cossee Arlman iniciado a través de la reacción entre centros [Ni(II)-OH]⁺ y etileno. Reproducido con permiso de ref. [141]. Copyright (2019) American Chemical Society.

1.14. Referencias

- [1] I. Amghizar, L. A. Vandewalle, K. M. Van Geem, G. B. Marin, *Engineering* 3 (2017) 171-178.
- [2] T. D. Foley, F. Park. Ethylene production by stream cracking of normal paraffins 2002, Patente US 6,407.301B1.
- [3] W. Chen, IHS Markit, Global Olefin Market Outlook 2018, http://www.cpic.org/Assets/userfiles/sys_eb538c1c-65ff-4e82-8e6a-a1ef01127fed/files/downloaden/William%20Chen.pdf (acceso 10/03/2020).
- [4] R. W. Howarth, R. Santoro, A. R. Ingraffea, *Clim. Change* 106 (2011) 679-690.
- [5] S. Yusuf, L. M. Neal, F. Li, *ACS Catal.* 7 (2017) 5163-5173.
- [6] S. S. Haghghi, M. R. Rahimpour, S. Raeissi, O. Dehghani, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1158-1167.
- [7] T. Ren, M. Patel, K. Blok. *Energy* 31 (2006) 425-451.
- [8] T. Ren, M. Patel, K. Blok. *Energy* 33 (2008) 817-833.
- [9] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola. *Catal. Today* 127 (2007) 113-131.
- [10] D. Melzer, G. Mestl, K. Wanninger, Y. Zhu, N. D. Browning, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, *Nat. Commun.* 10 (2019) 4012-4020.

- [11] P. Wang, G. Zhao, Y. Wang, Y. Lu, *Sci. Adv.* 3 (2017) 1-9.
- [12] Y. Gamboa, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. A. Abdulrasheed, *J. Ind. Eng. Chem.* 59 (2018) 218-229.
- [13] A. Galadima, O. Muraza, *J. Ind. Eng. Chem.* 37 (2016) 1-13.
- [14] BP Statistical Review of World Energy 2019,
<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> (acceso 12/03/2020).
- [15] Z. Li, J. Wang, Y. Qu, H. Liu, C. Tang, S. Miao, Z. Feng, H. An, C. Li, *ACS Catal.* 7 (2017) 8544-8548.
- [16] P. Gao, S. Dang, S. Li, X. Bu, Z. Liu, M. Qiu, C. Yang, H. Wang, L. Zhong, Y. Han, Q. Liu, W. Wei, Y. Sun, *ACS Catal.* 8 (2018) 571-578.
- [17] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kuhl, M. Havecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B. L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlogl, *Science* 336 (2012) 893-897.
- [18] J. Graciani, K. Mudiyansele, F. Xu, A. E. Baber, J. Evans, S. D. Senanayake, D. J. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, J. Fernández Sanz, J. A. Rodríguez, *Science* 345 (2014) 546-550.
- [19] S. Kuld, M. Thorhauge, H. Falsig, C. F. Elkjaer, S. Helveg, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Science* 352 (2016) 969-974.
- [20] F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-Pedersen, C. F. Elkjær, J. S. Hummelshøj, S. Dahl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Chem.* 6 (2014) 320-324.
- [21] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, *ACS Catal.* 5 (2015) 1922-1938.
- [22] T. Inui, M. Kang, *Appl. Catal., A* 164 (1997) 211-223.
- [23] H. M. T. Galvis, K. P. de Jong, *ACS Catal.* 3 (2013) 2130-2149.
- [24] Y. An, T. Lin, F. Yu, Y. Yang, L. Zhong, M. Wul, Y. Sun, *Sci. China Chem.* 60 (2017) 887-903.
- [25] H. Song, D. Laudenschleger, J. J. Carey, H. Ruland, M. Nolan, M. Muhler, *ACS Catal.* 7 (2017) 7610-7622.
- [26] M. C. J. Bradford, M. V. Konduru, D. X. Fuentes, *Fuel Process. Technol.* 83 (2003) 11-25.
- [27] K. Cheng, B. Gu, X. Liu, J. Kang, Q. Zhang, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 55 (2016) 4725-4728.
- [28] F. Jiao, J. Li, X. Pan, J. Xiao, H. Li, H. Ma, M. Wei, Y. Pan, Z. Zhou, M. Li, S. Miao, J. Li, Y. Zhu, D. Xiao, T. He, J. Yang, F. Qi, Q. Fu, X. Bao, *Science* 351 (2016) 1065-1068.
- [29] H. M. T. Galvis, A. C. J. Koeken, J. H. Bitter, T. Davidian, M. Ruitenbeek, A. I. Dugulan, K. P. de Jong, *J. Catal.* 303 (2013) 22-30.
- [30] J. Yuan, D. Luo, L. Feng, *Appl. Energy* 148 (2015) 49-65.
- [31] R. S. Middleton, R. Gupta, J. D. Hyman, H. S. Viswanathan, *Appl. Energy* 199 (2017) 88-95.
- [32] EIA, Energy Information Administration of the United States, Independent Statistics and Analysis 2019,
http://www.eia.gov/dnav/ng/hist/res_epg0_r5302_nus_bcfa.htm (acceso 20/02/2020).

- [33] B. Sevilla, Statista 2020, <https://es.statista.com/estadisticas/598820/energia-precio-del-gas-natural-ee-uu-y-europa/> (acceso 20/02/2020).
- [34] UNCTAD, United Nations Conference on Trade and Development, Commodities at a glance special issue on shale gas, 2018, https://unctad.org/en/PublicationsLibrary/suc2017d10_en.pdf, basándose en datos extraídos por la EIA, Energy Information Administration of the United States, World Shale Resource Assessments 2015, <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/> (acceso 15/01/2020).
- [35] S. S. Zhiltsov, I. S. Zonn, The Handbook of Environmental Chemistry Volume 52 (2016) Shale Gas: Ecology, Politics, Economy pp 17-24.
- [36] EIA, Energy Information Administration of the United States, World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions Outside the United States 2011, <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/archive/2011/pdf/fullreport.pdf> & Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States 2013, <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/pdf/overview.pdf> (acceso 15/01/2020).
- [37] Cefic, European Chemical Industry Council, Facts & Figures 2020, <https://cefic.org/app/uploads/2019/01/The-European-Chemical-Industry-Facts-And-Figures-2020.pdf> (acceso 15/01/2020).
- [38] IHS Markit, Global Ethylene Market Outlook, http://media.corporate-ir.net/media_files/IROL/11/110877/05_Global_Ethylene_Market_Outlook_Eramo.pdf (acceso 15/01/2020).
- [39] IHS Markit, Ethylene Uses and Market Data 2010, <https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/05/9075777/ethylene-uses-and-market-data> (acceso 15/01/2020).
- [40] R. Le Van Mao, H. Tao Yan, A. Muntasara, N. Al-Yassir, Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts Chapter 7 (2013) 143-173.
- [41] IHS Markit, Linear Alpha-Olefins 2020, <https://ihsmarkit.com/products/linear-alpha-olefins-chemical-economics-handbook.html> (acceso 17/01/2020).
- [42] Grand View Research, Alpha Olefin Market Size, Share & Trends Analysis Report, 2019, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/alpha-olefins-market> (acceso 17/01/2020).
- [43] Proyecto EU OCMOL (Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids) financiado por el Séptimo Programa Marco de Investigación y Desarrollo Tecnológico (GA no 228953) <http://www.ocmol.eu>.
- [44] Siluria Technology, http://siluria.com/Technology/Ethylene_to_Liquids & Siluria Technologies Inc, Oxidative coupling of methane systems and methods 2016, Patent US9556086B2 & Ethylene-to-liquids systems and methods 2016, Patent US9512047B2.
- [45] C. Marcilly, J. Catal. 216 (2003) 47-62.
- [46] C. T. O' Connor, M. Kojima, Catal. Today 6 (1990) 329-349.
- [47] A. Corma, S. Iborra, Chemical Synthesis (2006) John Wiley & Sons, Ltd. pp.125-140.

- [48] C. T. O' Connor, M. Kojima, *Catal. Today* 6 (1990) 329-349.
- [49] J. Heveling, A. Van der Beek, M. de Pender, *Appl. Catal.* 42 (1988) 325-336.
- [50] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2412-2426.
- [51] G. Wilke, K. Ziegler, *Ziegler Catalysts* (1995), Chapter 1 The Last Alchemist, Recent Scientific Innovations and Technological Improvements, Springer pp. 1-14.
- [52] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 943-1026.
- [53] G. Natta, *Angew. Chem.* 76 (1964) 553-566.
- [54] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2975-2976.
- [55] P. Cossee, *J. Catal.* 3 (1964) 80-88.
- [56] W. Dengfei, W. Jian, G. Feng, G. Yuxin, D. W. Y. Guoxing, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 8 (2016) 25-31.
- [57] A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 1152-1155.
- [58] J. P. Hogan, R. L. Banks, *Polymers and production thereof 1958*, Patente US2825721A & *Polymerization catalyst and production thereof 1960*, Patente US2951816A.
- [59] Y. Fang, W. Xia, M. He, B. Liu, K. Hasebe, M. Terano, *J. Mol. Catal. A Chem.* 247 (2006) 240-247.
- [60] D. Cicmil, I. K. van Ravenhorst, J. Meeuwissen, A. Vantomme, B. M. Weckhuysen, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 731-743.
- [61] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *Chem. Rev.* 105 (2005) 115-183.
- [62] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5072-5073.
- [63] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Macromol. Chem.* 169 (1973) 163-176.
- [64] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* 8 (1975) 463-469.
- [65] A. Anderson, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 688-690.
- [66] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* 19 (1980) 390-392.
- [67] W. Kaminsky, *J. Am. Chem. Soc.* 9 (1998) 1413-1418.
- [68] R. Van Grieken, A. Carrero, I. Suarez, B. Paredes, *European Polymer Journal* 43 (2007) 1267-1277.
- [69] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1169-1204.
- [70] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6414-6415.
- [71] E. J. Arlman, *J. Catal.* 3 (1964) 89-98.
- [72] L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3377-3378.
- [73] R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 85-93.
- [74] E. W. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9406-9407.
- [75] G. Talarico, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* 35 (2016) 47-54.

- [76] F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 784-793.
- [77] *Fundamentals of molecular catalysis. Current Methods in Inorganic Chemistry, Volume 3.* (2003) Elsevier, ISBN 0-444-50921-6.
- [78] E. S. Tabatabaie, S. Dehghanpour, E. Mosaddegh, R. Babaahmadi, A. Chipman, B. F. Yates, A. Ariafard, *Dalton Trans.* 48 (2019) 6997-7005.
- [79] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 154-162.
- [80] A. K. Tomov, V. C. Gibson, G. J. P. Britovsek, R. J. Long, M. V. Meurs, D. J. Jones, K. P. Tellmann, J. J. Chirinos, *Organometallics* 28 (2009) 7033-7040.
- [81] D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* 111 (2011) 2321-2341.
- [82] Z-X. Yu, K. N. Houk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 42 (2003) 808-811.
- [83] V. J. Ruddick, J. P. S. Badyal, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2991-2994.
- [84] C. N. Nenu, B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* (2005) 1865-1867.
- [85] G. J. P. Britovsek, D. S. McGuinness, T. S. Wierenga, C. T. Young, *ACS Catal.* 5 (2015) 4152-4166.
- [86] M. P. Conley, M. F. Delley, F. Núñez-Zarur, A. Comas-Vives, C. Copéret, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 5065-5078.
- [87] M. P. Conley, M. F. Delley, G. Siddiqi, G. Lapadula, S. Norsic, V. Monteil, O. V. Safonova, C. Copéret, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 53 (2014) 1872-1876.
- [88] M. F. Delley, F. Núñez-Zarur, M. P. Conley, A. Comas-Vives, G. Siddiqi, S. Norsic, V. Monteil, O. V. Safonova, C. Copéret, *PNAS* 111 (2014) 11624-11629.
- [89] M. F. Delley, M. P. Conley, C. Copéret, *Catal. Lett.* 144 (2014) 805-808.
- [90] A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, L. Saussine, *Oil Gas Sci. Technol.- Rev.* 64 (2009) 649-667.
- [91] P. W. Glockner, W. Keim, R. F. Mason, Ethylene oligomerization 1972, Patente US3647914A.
- [92] M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* 2 (1983) 594-597.
- [93] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 52 (2013) 12492-12496.
- [94] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 235-244.
- [95] T. Singh, S. M. Naveen. *Int. J. Eng. Appl. Sci. Technol.* 2 (2017) 83-86.
- [96] T. M. Pettijohn, W. K. Reagen, S. J. Martin, Catalysts for olefin polymerization 1995, Patente US5393719A & O. L. Sydora, Oligomerization catalyst system and process for oligomerizing olefins 2016, Patente US9352309B.
- [97] A. Meiswinkel, A. Woehl, W. Mueller, H. Boelt, F. M. Mosa, M. H. Al-Hazmi, *Oil Gas Eur. Mag.* 38 (2012) 103-106.
- [98] A. Corma, A. Martinez, *Adv. Mater.* 7 (1995) 137-144.
- [99] A. Corma, *J. Catal.* 216 (2003) 298-312.
- [100] J. Weitkamp, *Solid State Ion.* 131 (2000) 175-188.
- [101] S. C. Larsen, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18464-18474.
- [102] W. Song, R. E. Justice, C. A. Jones, V. H. Grassian, S. C. Larsen, *Langmuir* 20 (2004) 4696-4702.
- [103] A. Corma, *Arbor* 187 (2011) 83-102.
- [104] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.

- [105] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [106] C. T. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, Synthetic mesoporous crystalline material 1992, Patente US5057296.
- [107] A. Corma, V. Fornes, M. T. Navarro, J. Perezpariente, *J. Catal.* 148 (1994) 569-574.
- [108] L. T. Gibson. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5163-5172.
- [109] C. Huo, J. Ouyang, H. Yang, *Sci. Rep.* 4 (2014) 3682-3697.
- [110] K. Góra-Marek, M. Derewiński, P. Sarv, J. Datka, *Catal. Today* 101 (2005) 131-138.
- [111] Z. H. Luan, C. F. Cheng, W. Z. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1018-1024.
- [112] J. Jiao, J. Kanellopoulos, W. Wang, S. S. Ray, H. Foerster, D. Freude, M. Hunger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3221-3226.
- [113] E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci, D. A. J. M. Ligthart, W. Chen, F. Maugé, M. S. Rigutto, J. A. Rob van Veen, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 21416-21429.
- [114] A. Corma, *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.* 2 (1997) 63-75.
- [115] R. A. van Santen, G. J. Kramer, *Chem. Rev.* 95 (1995) 637-660.
- [116] W. Lowenstein, *Am. Mineral.* 39 (1954) 92-96.
- [117] P. L. Llewellyn, Y. Grillet, J. Rouquerol, *Langmuir* 10 (1994) 570-575.
- [118] A. Omegna, J. A. van Bokhoven, R. Prins, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 8854-8860.
- [119] K. Suzuki, Y. Aoyagi, N. Katada, M. Choi, R. Ryoo, M. Niwa, *Catal. Today* 132 (2008) 38-45.
- [120] K. Góra-Marek, J. Datka, *Appl. Catal., A* 302 (2006) 104-109.
- [121] E. Garrone, F. Fajula, *Mol. Sieves* 6 (2008) 213-267.
- [122] S. Li, A. Zheng, Y. Su, H. Fang, W. Shen, Z. Yu, L. Chena, F. Deng. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 3895-3903.
- [123] L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka, H. Toulhoat, *J. Catal.* 209 (2002) 480-488.
- [124] C. Mirodatos, D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1981) 39-40.
- [125] G. Garralón, A. Corma, V. Fornés, *Zeolites* 9 (1988) 84-86.
- [126] Q. L. Wang, G. Giannetto, M. Guisnet, *J. Catal.* 130 (1991) 471-482.
- [127] E. G. Derouane, J. C. Védrine, R. Ramos Pinto, P. M. Borges, L. Costa, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, F. Ramôa Ribeiro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 55 (2013) 454-515.
- [128] M. Trombetta, G. Busca, S. Rossini, V. Piccoli, U. Cornaro, A. Guercio, R. Catani, R. J. Willey, *J. Catal.* 179 (1998) 581-596.
- [129] F. Leydier, C. Chizallet, A. Chaumonnot, M. Digne, E. Soyer, A. A. Quoineaud, D. Costa, P. Raybaud, *J. Catal.* 284 (2011) 215-229.
- [130] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal., A* 301 (2006) 196-201.

- [131] M. Lallemand, O. A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal.*, A 338 (2008) 37-43.
- [132] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Chem. Eng. J.* 172 (2011)1078-1082.
- [133] L. Bonneviot, D. Olivier, M. Che, *J. Mol. Catal.* 21 (1983) 415-430.
- [134] T. Yashima, Y. Ushida, M. Ebisawa, N. Hara, *J. Catal.* 36 (1975) 320-326.
- [135] I. V. Elev, B. N. Shelimov, V. B. Kazansky, *J. Catal.* 89 (1984) 470-477.
- [136] F. T. T. Ng, D. C. Creaser, *Appl. Catal.*, A 119 (1994) 327-339.
- [137] G. Seufitelli, F. Resende, *Appl. Catal.*, A 576 (2019) 96-107.
- [138] R. Henry, M. Komurcu, Y. Ganjkanlou, R. Y. Brogaard, L. Lu, K.-J. Jens, G. Berlier, U. Olsbye, *Catal. Today* 299 (2018) 154-163.
- [139] R. Joshi, G. Zhang, J. T. Miller, R. Gounder, *ACS Catal.* 8 (2018) 11407-11422.
- [140] R. Y. Brogaard, U. Olsbye, *ACS Catal.* 6 (2016) 1205-1214.
- [141] R. Y. Brogaard, M. Kørurcu, M. M. Dyballa, A. Botan, V. Van Speybroeck, U. Olsbye, K. De Wispelaere, *ACS Catal.* 9 (2019) 5645-5650.
- [142] S.-T. Yang, J.-Y. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, *Fuel* 97 (2012) 435-442.
- [143] J. Heveling, C. P. Nicolaides, M. S. Scurrrell, *Appl. Catal.*, A 173 (1998) 1-9.
- [144] J. Heveling, C. P. Nicolaides, M. S. Scurrrell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2 (1991) 126-127.
- [145] J. Heveling, C. P. Nicolaides, M. S. Scurrrell, *Catal. Lett.* 95 (2004) 87-91.
- [146] J. Heveling, C. P. Nicolaides, *Catal. Lett.* 107 (2006) 117-121.
- [147] M. D. Heydenrych, C. P. Nicolaides, M. S. Scurrrell, *J. Catal.* 197 (2001) 49-57.
- [148] R. L. Espinoza, C. J. Korf, C. P. Nicolaides, R. Snel, *Appl. Catal.* 29 (1987) 175-184.
- [149] R. L. Espinoza, R. Snel, C. J. Korf, C. P. Nicolaides, *Appl. Catal.* 29 (1987) 295-303.
- [150] R. L. Espinoza, C. P. Nicolaides, C. J. Korf, R. Snel, *Appl. Catal.* 31 (1987) 259-266.
- [151] S. Peratello, M. Molinari, G. Bellussi, C. Perego, *Catal. Today* 52 (1999) 271-277.
- [152] K. Toch, J. W. Thybaut, G. B. Marin, *Appl. Catal.*, A 489 (2015) 292-304.
- [153] R. Sohn, W. C. Park, S. E. Park, *Catal. Lett.* 81 (2002) 259-264.
- [154] V. Hulea, F. Fajula, *J. Catal.* 225 (2004) 213-222.
- [155] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20360-20364.
- [156] A. Lacarriere, J. Robin, D. Świerczyński, A. Finiels, F. Fajula, F. Luck, V. Hulea, *ChemSusChem* 5 (2012) 1787-1792.
- [157] R. D. Andrei, M. I. Popa, F. Fajula, V. Hulea, *J. Catal.* 323 (2015) 76-84.
- [158] A. A. Davydov, M. Kantcheva, M. L. Chepotko, *Catal. Lett.* 83 (2002) 97-108.
- [159] R. Sohn, W. C. Park, H. W. Kim, *J. Catal.* 209 (2002) 69-74.
- [160] T. Cai, D. Cao, Z. Song, L. Li, *Appl. Catal.*, A 95 (1993) L1-L7.
- [161] T. Cai, *Catal. Today* 51 (1999) 153-160.
- [162] M. Hartmann, A. Pöppel, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9906-9910.

- [163] M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5664-5672.
- [164] I. Agirrezabal-Telleria, E. Iglesia, *J. Catal.* 352 (2017) 505-514.
- [165] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, M. Mihaylov, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2618-2624.
- [166] A. Penkova, S. Dzwigaj, R. Kefirov, K. Hadjiivanov, M. Che, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8623-8631.
- [167] G. Wendt, J. Finster, R. Schöllner, H. Siegler, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 7 (1980) 978-992.
- [168] J. Zhang, G. Zhang, X. Feng, *Prog. Chem.* 20 (2008) 1032-1036.
- [169] S. Forget, H. Olivier-Bourbigou, D. Delcroix, *ChemCatChem* 9 (2017) 2408-2417.
- [170] E. D. Metzger, R. J. Comito, C. H. Hendon, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 757-762.
- [171] A. Brückner, U. Bentrup, H. Zanthoff, D. Maschmeyer, *J. Catal.* 266 (2009) 120-128.

Capítulo 2:
OBJETIVOS

Partiendo de los antecedentes presentados en el apartado de introducción, los objetivos principales considerados para el diseño de la presente tesis doctoral han sido los siguientes:

- Desarrollo de distintos tipos de catalizadores bifuncionales de Ni empleando como soporte ácido tanto materiales zeolíticos como amorfos mesoporosos (ordenados y no ordenados) que presenten una elevada actividad y estabilidad en la oligomerización de etileno.
- Optimización de los distintos tipos de catalizadores bifuncionales desarrollados y de las condiciones de operación en un reactor continuo de lecho fijo a fin de aumentar la selectividad a oligómeros líquidos (C_{5+}) (para ser empleados como precursores de combustibles sintéticos) con el objetivo de obtener una productividad a líquidos de al menos $5 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$.
 - Estudio del comportamiento catalítico (actividad, estabilidad catalítica y selectividad a diferentes productos):
 - Influencia del método de incorporación de la función metálica.
 - Influencia del contenido metálico y la relación Si/Al.
 - Optimización de las condiciones de reacción en un rango de variables de operación (temperatura, velocidad espacial, presión total, presión parcial de etileno).
- Estudio comparativo entre distintos tipos de catalizadores de Ni (zeolíticos y mesoporosos) en ausencia de desactivación y a igual contenido de Ni a fin de establecer cuál es la influencia que ejerce el soporte en la naturaleza de las especies de Ni y el comportamiento catalítico.
- Abordar los dos puntos de controversia clave de la literatura mediante la combinación de distintos tipos de experimentos de espectroscopía in situ FTIR y ensayos catalíticos diseñados para permitir seguir la evolución de la actividad en los estadios iniciales de la reacción. El objetivo de este estudio se ha focalizado en la obtención de evidencias experimentales.
 - La elucidación de la naturaleza y estado de oxidación de las especies activas de Ni en catalizadores Ni-HBeta y Ni-Al-MCM-41.

- La elucidación del mecanismo de iniciación en Ni-HBeta, por el cual los centros de Ni activan y oligomerizan etileno en ausencia de co-catalizadores.

- Estudio de la influencia que ejercen las especies de Al del soporte sobre los centros activos de Ni en catalizadores Ni-Al-MCM-41.

Capítulo 3:
***PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL***

3.1. Reactivos

Los reactivos usados en el desarrollo de la presente tesis, agrupados como gaseosos, líquidos y sólidos se incluyen la siguiente Tabla 3.1.

<u>Reactivos gaseosos</u>		
Reactivo	Fórmula	Proveedor
Nitrógeno	N ₂ (99.999 %)	Abelló-Linde
Etileno	CH ₂ -CH ₂ (99.999 %)	Abelló-Linde
Argón	Ar (99.999 %)	Abelló-Linde
Hidrógeno	H ₂ (99.995 %)	Abelló-Linde
Helio	He (99.995 %)	Abelló-Linde
Monóxido de Carbono	CO (>99,97%)	Abelló-Linde
Dióxido de Carbono	CO ₂ (> 99,995%)	Abelló-Linde
<u>Reactivos líquidos</u>		
Reactivo	Fórmula	Proveedor
Acetona	CH ₃ -CO-CH ₃ (>99.5%)	Sharlab
Agua destilada	H ₂ O	Resina de intercambio
Agua milliQ	H ₂ O	Millipore
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Sharlab
Amoniaco (25% en agua)	NH ₃	Panreac
Piridina	C ₅ H ₅ N (99.8%)	Sigma-Aldrich
TMAOH: Hidróxido de tetrametilamonio (25 % en agua)	(CH ₃) ₄ N(OH)	Sigma-Aldrich
<u>Reactivos sólidos</u>		
Reactivo	Fórmula	Proveedor
Nitrato de níquel hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich
Carburo de silicio	SiC	Carlo-Erba
Óxido de silicio	SiO ₂	BASF
Paladio/carbón activo	10 % en peso Pd	Fluka
C ₁₆ TABr: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	((C ₁₆ H ₃₃)N(CH ₃) ₃ Br) (>98%)	Sigma-Aldrich
Hidróxido de aluminio	Al(OH) ₃ (62.6% en peso de Al ₂ O ₃)	Sigma-Aldrich
Sílice fumante Aerosil-200	SiO ₂	Degussa

Tabla 3.1. Reactivos gaseosos, líquidos y sólidos empleados.

3.2. Preparación de catalizadores

Para el desarrollo de la presente tesis doctoral se han empleado diferentes tipos de catalizadores bifuncionales de níquel disperso en aluminosilicatos porosos ácidos.

3.2.1. Soportes

Se han empleado como soportes distintos materiales, algunos de origen comercial y otros fueron sintetizados. Estos materiales se resumen en la siguiente Tabla 3.2.

Material	Tipo	Origen	Si/Al
H-Beta	Zeolita nanocristalina CP811	Comercial: Zeolyst Int.	12
Siralox-30	Alúmina dopada con sílice (Al ₂ O ₃ :SiO ₂ = 70:30 % en peso)	Comercial: Sasol	0.33
Siral-30	Hidrato de sílice-alúmina (Alúmina boehmita)	Comercial: Sasol	0.33
ASA-25	Sílice-alúmina	Comercial: Crossfield	2.40
ASA-13	Sílice-alúmina	Comercial: Crossfield	5.00
Al-MCM-41	Aluminosilicato mesoporoso ordenado	Sintetizado	13
Si-MCM-41	Silicato mesoporoso ordenado	Sintetizado	-

Tabla 3.2. Soportes empleados de origen comercial y sintetizados

3.2.1.1. Soportes mesoporosos sintetizados

a) Al-MCM41

A continuación, se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para la síntesis del material Al-MCM-41 con una relación nominal Si/Al de 15 y un tamaño medio de poro de 3.5 nm. La síntesis se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura por Corma y col. [1].

Para ello, se empleó sílice Aerosil como fuente de silicio, hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH, 25% en agua) como fuente de grupos OH y cationes alcalinos, hidróxido de aluminio (62.6% en peso de Al₂O₃) como fuente de aluminio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C₁₆TABr, 98%) como agente director de estructura y agua MilliQ. La composición molar del gel de síntesis preparado corresponde a:

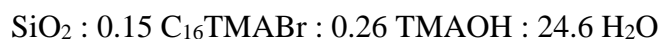


En primer lugar, para preparar dicha mezcla de síntesis, se disolvió el bromuro de hexadeciltrimetilamonio en el agua MilliQ junto con el hidróxido de tetrametilamonio a 40 °C hasta que se obtuvo una solución transparente. Luego, la solución se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó el hidróxido de aluminio. La mezcla resultante se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente y después se añadió la sílice Aerosil.

Posteriormente, el gel de síntesis obtenido se dejó envejecer a temperatura ambiente con agitación durante 1 hora. Tras el envejecimiento, la suspensión resultante se cargó en vasos de teflón dentro de autoclaves de acero inoxidable y se sometió la mezcla de síntesis a un tratamiento hidrotérmico en estático bajo presión autógena a 135 °C durante 24h. Tras el tratamiento hidrotérmico, se recuperó el sólido por filtración, lavando abundantemente con agua destilada (2 l/g) para eliminar el exceso de surfactante, y se secó posteriormente a 60 °C durante una noche. El surfactante ocluido se eliminó calcinando la muestra a 540 °C (utilizando una rampa térmica de 2 °C/min en flujo de N₂) durante 1 hora en flujo de N₂ seguido de tratamiento de 6 horas en un flujo de aire a la misma temperatura.

b) Si-MCM41

La síntesis del material MCM-41 pura Si, con un tamaño medio de poro también de 3.5 nm, se llevó a cabo con una composición molar que corresponde con las siguientes proporciones:



El procedimiento para la preparación del gel de síntesis es muy similar al anterior, solo que en este caso no se añadió la fuente de Al. Por lo tanto, se mezcló el bromuro de hexadeciltrimetilamonio en el agua MilliQ junto con el hidróxido de tetrametilamonio a 40 °C hasta que su total disolución. A continuación, se añadió la sílice Aerosil y se dejó envejecer el gel de síntesis durante 1 hora a temperatura ambiente manteniendo en agitación. Después, el gel obtenido se transfirió a un autoclave de acero con funda de teflón y se sometió a tratamiento hidrotérmico bajo presión autógena a 100 °C en condiciones estáticas durante 48 horas. Tras el tratamiento, el sólido se recuperó por filtración con abundante agua destilada, se secó a 60 °C durante una noche y, finalmente, se calcinó a 540 °C (rampa térmica de 2 °C/min bajo flujo de N₂) 1 hora en

flujo de N₂ seguido de tratamiento de 6 horas en un flujo de aire a la misma temperatura.

3.2.2. Incorporación de la función metálica

A continuación, se describen brevemente los procedimientos experimentales empleados para la introducción de la función metálica de Ni sobre la superficie de las distintas matrices inorgánicas empleadas en la presente tesis. Se llevaron a cabo dos métodos, el intercambio iónico y la impregnación a humedad incipiente, descritos de forma detallada en el apartado 1.11.2 de la introducción. En ambos casos se utilizó como sal precursora de la fase activa metálica una disolución de nitrato de níquel en fase acuosa u orgánica, dependiendo del soporte empleado. Las disoluciones acuosas de nitrato de níquel se utilizaron en los soportes basados en zeolitas o sílices-alúminas, mientras que en los soportes MCM-41 se emplearon disoluciones etanólicas.

a) Intercambio iónico

En el procedimiento habitual de intercambio iónico se realizaron intercambios iónicos consecutivos, para aumentar el contenido nominal de Ni en el rango de 1 a 2.5 % en peso, con etapas de secado a 100 °C intercaladas entre cada intercambio. En el primer intercambio se empleó una disolución de Ni(NO₃)₂ 0.04 M, mientras que para los intercambios sucesivos la concentración de la disolución fue de 0.1 M.

Para llevar a cabo cada intercambio iónico, se mezcló en un matraz de fondo redondo la disolución de nitrato de Ni con la matriz inorgánica, en una relación líquido-sólido de 10 cm³/g. La mezcla se mantuvo en agitación a 70°C y reflujo durante 4 horas. Transcurrido este tiempo, el sólido resultante se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 100 °C durante 12 horas. Una vez realizado el último intercambio iónico el material se calcinó en flujo de aire a 550 °C (rampa térmica de 1 °C/min) durante 3 h.

b) Impregnación a volumen de poro

El procedimiento experimental para incorporar el Ni mediante impregnación a volumen de poro se basa en el empleo de una disolución de Ni(NO₃)₂ con la concentración necesaria para obtener el contenido nominal de Ni deseado en el catalizador final (en el rango entre 1-10 % en peso de Ni). Además, dado que el volumen de la disolución de la sal precursora debe ser el mismo que el volumen de saturación de los poros del soporte, para preparar cada disolución se tuvo en cuenta el

volumen de poro de la matriz inorgánica, determinando así los ml de disolvente (agua o etanol) a añadir para diluir la sal precursora.

La disolución se añadió al soporte gradualmente gota a gota, removiendo durante todo el proceso con la ayuda de una espátula para homogenizar el sólido, hasta que los poros se fueron llenando mediante fuerzas capilares. Al finalizar, el sólido adquirió una textura pastosa indicativo de que se ha alcanzado el punto de saturación de los poros. Posteriormente, se secó la pasta formada a 100 °C durante 12 horas para eliminar el disolvente, quedando así impregnada la sal del precursor metálico en el interior de la estructura porosa y seguidamente se calcinó en flujo de aire a 550 °C durante 3 h usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Difracción de rayos X en polvo (XRD)

Los rayos X se definen como un tipo de radiación electromagnética de longitud de onda (λ) corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Aunque el intervalo de longitudes de onda que comprende esta radiación electromagnética abarca desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100 Å, la espectroscopía de rayos X convencional generalmente está limitada a la región de 0.1 Å a 25 Å. Las longitudes de onda de los rayos X son del mismo orden de magnitud que la distancia interplanar de un sólido cristalino tridimensional cuyo sistema de átomos, iones o moléculas están ordenados de forma regular en el espacio.

Cuando un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, se hace pasar a través de una muestra cristalina, se producen una serie de procesos, entre los cuales está la dispersión, es decir la desviación de la radiación incidente. Al producirse la dispersión por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados. El fenómeno de difracción se produce como consecuencia de la dispersión coherente del haz de rayos X al incidir en la muestra (cuando la radiación dispersada mantiene la misma longitud de onda que la radiación incidente), y de las interferencias constructivas de las ondas que se dispersan en determinadas direcciones del espacio debidas a la periodicidad de la estructura cristalina en la muestra. La difracción es observable dado que, como se ha

mencionado anteriormente, la distancia interplanar de estas estructuras ordenadas es similar a la longitud de onda del haz de rayos X incidente.

Este fenómeno puede describirse mediante la Ley de Bragg [2] (ec. 3.1) que permite estudiar las direcciones en las que se dan interferencias constructivas entre los rayos X dispersados coherentemente por un cristal. Define la dirección o ángulo en que un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, es difractado por un material cristalino y permite determinar el ordenamiento regular de los átomos entre planos de la red cristalina.

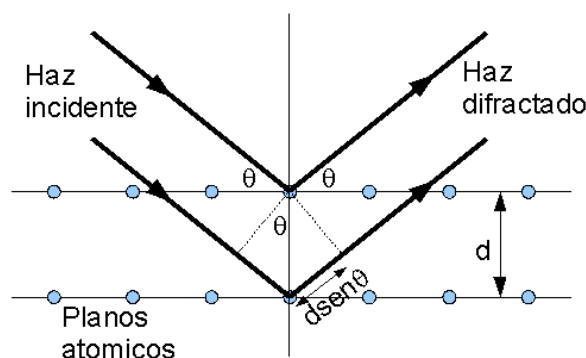


Figura 3.1. Reflexión de rayos X por dos planos atómicos de un cristal separados por una distancia d.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (\text{ec. 3.1})$$

donde,

- n es un número entero igual o mayor que uno; es el orden de la difracción.
- λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente.
- d_{hkl} es la distancia entre los planos adyacentes de la red cristalina con índices de Miller (h k l).
- θ es el ángulo entre los rayos X incidentes y los planos del cristal.

En el presente trabajo, la técnica de difracción de rayos X se ha empleado para identificar y/o confirmar la estructura de los materiales empleados, identificar las fases cristalinas presentes en los soportes catalíticos y en los catalizadores bifuncionales, y determinar el grado de cristalinidad de los mismos. Todos los materiales cristalinos poseen un patrón/difractograma característico, es decir es como una huella dactilar, por lo que generalmente se puede llevar a cabo la identificación de las estructuras mediante comparación con patrones de difracción conocidos y recopilados en bases de datos

[3,4,5]. Se compara tanto la posición de los picos de difracción, en términos de 2θ , como la intensidad relativa entre los picos.

La determinación de la cristalinidad relativa se lleva a cabo mediante comparación del área del pico de difracción más intenso en la muestra de estudio, frente al área de ese mismo pico en una muestra equivalente no modificada (difractograma de la muestra patrón de partida) a la cual se le asigna una cristalinidad del 100%. Además, esta técnica también permitió estudiar la dispersión de la función metálica (Ni) tras su incorporación en los soportes ácidos y calcinación, a partir de la detección de cristales de óxido de Ni y el estudio de su tamaño medio. Las bandas características del difractograma asociadas a NiO se localizan a $2\theta = 37.1, 43.3, 62.8^\circ$.

La estimación cuantitativa del tamaño promedio de los cristales de los soportes catalíticos empleados, así como de las partículas de NiO soportadas se llevó a cabo mediante el empleo de la ecuación de Debye-Scherrer (ec. 3.2) [6]. Esta ecuación relaciona el tamaño medio de partícula con la anchura a media altura del pico de difracción más intenso (FWHM, acrónimo del término en inglés Full Width at Half Maximum). Como puede verse en la ec. 3.2, dado que el tamaño de partícula es inversamente proporcional a la anchura de los picos a media altura (FWHM), los cristales de menor tamaño dan lugar a señales de difracción más anchas. Cuanto menor es el tamaño de los cristales mayor es el número de defectos e imperfecciones superficiales.

$$d_{part\acute{ic}ula} = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (ec. 3.2)$$

donde,

- k es un factor geométrico (0,9 para una geometría esférica).
- λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1.5406 Å para la radiación $K\alpha$ del cobre empleada en la presente tesis).
- FWHM es la anchura de pico a mitad de altura.
- θ es la posición correspondiente con el máximo del pico.

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se realizaron en un difractómetro X'Pert empleando radiación monocromática correspondiente a la línea $K\alpha$ -Cu. Los difractogramas generalmente se obtuvieron en un rango de ángulos de $2\theta = 2-70^\circ$ utilizando un incremento de 0.02° por paso durante el barrido.

3.3.2. Espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-OES)

La técnica de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido permite la detección y cuantificación de forma simultánea de muchos elementos, aunque éstos se encuentren en concentraciones muy bajas (a niveles traza (ppm, ppb)). El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES. (ICP-OES, acrónimo inglés para Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy). Empleando esta técnica se determinó el porcentaje de Al, la relación Si/Al así como el contenido níquel en las muestras estudiadas en la presente tesis.

El análisis y cuantificación de la composición metálica se realizó en un equipo 715-ES (VARIAN). Para llevar a cabo este análisis las muestras en polvo fueron previamente disgregadas con una mezcla de HNO₃, HF y HCl en una proporción volumétrica de 1:1:3. A continuación, la muestra líquida pasa por un nebulizador formando un aerosol, que es transportado con gas argón a la antorcha del plasma acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma de argón, la muestra nebulizada está a muy alta temperatura (9.000-10.000 °C), lo que provoca la excitación y/o ionización de los átomos. Los átomos o iones excitados son inestables por lo que tienden a volver a su estado fundamental. Al regresar a su estado electrónico basal, los átomos e iones excitados emiten radiación electromagnética en longitudes de onda características de los elementos que componen la muestra. Esto se debe a que cada elemento tiene un espectro atómico único, tanto de emisión como de absorción, lo que produce un conjunto de radiaciones a longitudes de onda fijas que sirven para identificar los elementos. Además, la intensidad de la radiación emitida es proporcional a la concentración del elemento en la muestra. Por lo tanto, la frecuencia de la radiación electromagnética emitida nos permitió determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos permitió su cuantificación.

3.3.3. Adsorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es una técnica que se ha utilizado extensamente en la presente tesis para el análisis de las propiedades texturales de los sólidos micro y mesoporosos empleados. Permitted el estudio de la superficie específica (tanto la superficie interna como la externa), y de la porosidad de las partículas sólidas (el

diámetro medio de los poros, la distribución de tamaños de poros, así como el volumen de dichos poros).

Esta técnica se basa en el análisis de la interacción entre el sólido poroso que se quiere caracterizar (adsorbente) con un gas inerte (adsorbato), generalmente N_2 líquido a la temperatura de 77 K. La presión se va incrementando mediante dosis programadas de adsorbato, y el sólido comienza a fisisorber el gas través de las interacciones de Van der Waals. El adsorbato forma primero una monocapa sobre la superficie a bajas presiones relativas, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas lo que se conoce como llenado en multicapas. El llenado de los microporos ocurre a bajas presiones relativas. En el caso de los sólidos que contienen mesoporos, una vez cubierta la superficie con una monocapa de moléculas de adsorbato, al aumentar más la presión de N_2 comienza el llenado en multicapa de los poros hasta que una vez que los poros están completamente llenos tiene lugar el fenómeno de condensación capilar (ver Figura 3.2). Los poros se llenan con líquido condensado del vapor por debajo de la presión de saturación y se forma un menisco en la interfaz líquido-vapor. Como veremos más adelante, este fenómeno permite determinar la distribución de tamaños de poros en sólidos mesoporosos.

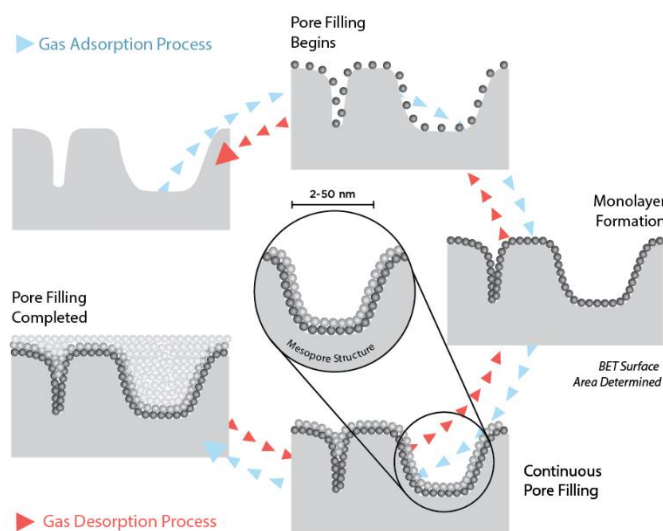


Figura 3.2. Adsorción de N_2 en materiales que contienen mesoporos.

El resultado de estos análisis es la obtención de isothermas de adsorción que se construyen punto a punto con la introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente. Se representa el volumen de gas retenido por la superficie del sólido (N_2 fisisorbido) frente a la presión relativa de nitrógeno (P/P_0). La interpretación de estas

isotermas, aplicando distintos modelos matemáticos, permite obtener valores para las propiedades texturales.

La medida de superficie específica se llevó a cabo utilizando el modelo matemático BET (Brunauer-Emmett-Teller) [7] que emplea el volumen del gas adsorbido correspondiente a la monocapa (V_m) y que se basa en dos suposiciones:

- La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa.
- Las moléculas de gas se adsorben sobre capas sucesivas cuando la presión relativa, p/p_0 , tiende al valor 1, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, por lo que es aplicable a presiones relativas muy bajas.

La ecuación descrita por el modelo es la siguiente:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (ec. 3.3)$$

donde,

- V es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión P .
- V_m es el volumen de gas que se requiere para cubrir una monocapa completa.
- C es la constante que relaciona exponencialmente los calores de adsorción y condensación del gas.
- P es la presión de equilibrio de N_2 a 77 K.
- P_0 es la presión de saturación de N_2 a 77 K.

A partir de los datos experimentales, se representa $P/V(P-P_0)$ frente a P/P_0 obteniendo así una recta de cuyos valores de ordenada en el origen y pendiente se extraen los valores V_m y C . Conociendo el valor de V_m se puede calcular el área superficial (S_{BET}) por gramo de muestra aplicando la siguiente ecuación 3.4:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{V_{mol}} \quad (ec. 3.4)$$

donde,

- N_A es el número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol).
- A_m área ocupada por cada molécula de adsorbato sobre la superficie del adsorbente a las condiciones de medida. Para el nitrógeno líquido a 77 K el valor de A_m admitido es $0.162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.
- V_{mol} es el volumen molar normal del gas adsorbido (a condiciones estándar de temperatura y presión (STP por sus siglas en inglés) que son 22,414 litros).

En cuanto al área y el volumen de microporo (V_{mp}), se calcularon a partir de los datos de adsorción de N_2 utilizando el método de la curva t, más conocido como t-plot desarrollado por Boer y col. [8]. Este método consiste en representar el volumen de N_2 adsorbido (V_{ads}) frente al parámetro t que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una especie no porosa y a una determinada presión relativa. El valor de t (en Å) se obtuvo a partir de la presión relativa empleando la ecuación de Harkins y Jura (ec. 3.5) [9].

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/2} \quad (\text{ec. 3.5})$$

Una vez representado el V_{ads} frente al parámetro t, se obtiene la curva t cuya ordenada en el origen (i) permite determinar el volumen de microporo (V_{mp}) a partir de su multiplicación con un factor de corrección de densidad, tal como se muestra en la ec. 3.6. Por otro lado, la pendiente de la curva t es proporcional al área externa (S_{EXT}), por lo que el área asociada a los microporos (S_{mp}) se puede obtener mediante la diferencia de dicho valor con el área BET ($S_{mp} = S_{BET} - S_{ext}$).

$$V_{mp} (cm^3/g) = i \cdot 0.0015468 \quad (\text{ec. 3.6})$$

En cuanto al volumen total de poro (TPV) se calculó multiplicando el factor de corrección de densidad por la cantidad adsorbida de N_2 a la máxima presión relativa alcanzada por la isoterma de adsorción ($P/P_0 = 0.99$).

Para el cálculo de distribuciones de tamaños de poro en el rango de los mesoporos se empleó el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) [10]. Este método está basado en la ecuación de Kelvin (ec. 3.7) [11] que relaciona el tamaño del poro con la presión de la condensación capilar y que asume que los poros tienen una geometría cilíndrica. Utiliza la región de la isoterma de adsorción en donde se produce la condensación capilar, asociada a un salto brusco del volumen adsorbido en un rango estrecho de presiones intermedias. A diferencia de la ecuación de Kelvin, el método BJH (ver Figura 3.3) sí considera que cuando ocurre la condensación capilar la pared del poro ya está recubierta por una lámina de adsorbente de espesor t (ec. 3.8) [12].

$$\ln \frac{p}{P_0} = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r_m} \quad (\text{ec. 3.7})$$

$$D_p = 2 \cdot (r_m + t) \quad (\text{ec. 3.8})$$

donde,

- γ es la tensión superficial.
- V_L es el volumen molar del líquido adsorbido.
- r_m es el radio de curvatura del menisco.
- D_p es el ancho verdadero del poro (diámetro) tras aplicar la corrección BJH.
- t es el espesor de la lámina pre-adsorbida.

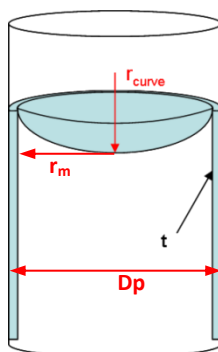


Figura 3.3. Esquema que muestra la lámina de adsorbente de espesor t presente durante la condensación capilar y la curvatura del menisco.

Adicionalmente, para el cálculo de la distribución de tamaño de poro en materiales mesoporoso MCM-41, el método BJH se llevó a cabo junto con la corrección desarrollada por Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS) en el que se considera, además del espesor de la lámina pre-adsorbida t , un factor de corrección de 0.3 nm que se suma al grosor de la capa adsorbida (ec. 3.9) [13].

$$D_p(\text{nm}) = 2 \cdot (r_m + t + 0.3) \quad (\text{ec. 3.9})$$

Las isothermas de adsorción de N_2 en la presente tesis se registraron a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP-2000. Las muestras calcinadas, ~250 mg, son pastilladas y tamizadas para obtener un tamaño de pellet entre 0.59-0.8 mm. Previamente a la adsorción, las muestras se sometieron a un pretratamiento de desgasificación a vacío y 400 °C durante toda una noche para eliminar todo tipo de compuestos inicialmente adsorbidos sobre su superficie.

3.3.4. Reducción con H₂ a temperatura programada (TPR-H₂)

La técnica de reducción termoprogramada permitió caracterizar la reducibilidad de la fase metálica soportada en los catalizadores calcinados y obtener información del estado de oxidación de las especies metálicas y del grado de interacción entre las fases metálicas y el material empleado como soporte.

Los análisis de TPR-H₂ de los catalizadores de Ni soportados se realizaron en un equipo Micromeritics Autochem 2910 que incorpora un detector de conductividad térmica (TCD). Para llevar a cabo estos análisis, se introdujeron aproximadamente unos 100 mg de muestra en una celda de cuarzo y se pretrataron en un flujo de 10 ml/min de argón a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación, se llevó a cabo la reducción de las muestras cambiando el flujo de gas inerte circulante por la celda por un flujo de 50 ml/min de una mezcla gaseosa de H₂ diluido en argón (10% H₂ (vol) /Ar) que se empleó como agente reductor. Tras cinco minutos en estas condiciones, las muestras se sometieron a una rampa térmica incrementando la temperatura a una velocidad constante de 10 °C/min hasta alcanzar los 900 °C. Conforme la temperatura aumenta las distintas fases metálicas soportadas comienzan a reducirse disminuyendo así la concentración de H₂ en la mezcla reductora (10% H₂/Ar), lo que modifica la conductividad térmica de dicha mezcla. El consumo de H₂ durante el transcurso del análisis se registró en un detector de conductividad térmica (TCD) previamente calibrado usando la reducción de CuO como estándar.

De esta manera, se obtuvieron las curvas de termoreducción programada que muestran el consumo de hidrógeno en función de la temperatura, generalmente conocidas como perfiles de reducción. Según la forma y posición de los picos de reducción presentes en estas curvas se puede extraer información acerca de la naturaleza de la fase metálica y de su grado de interacción con el soporte, ya que los procesos de reducción de una especie metálica dependen de su estado de oxidación, del tamaño de la partícula y de su naturaleza química. Además, permite estudiar fases metálicas reducibles cuya concentración puede estar por debajo del límite de detección de difracción de rayos X.

3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de transmisión por barrido (HAADF-STEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo en campo claro (BFTEM, acrónimo inglés para *Bright Field TEM*) y en modo STEM (acrónimo inglés para *Scanning Transmission Electron Microscopy*) junto con un EDX (acrónimo inglés para *Energy Dispersive X-ray spectrometer*). Mediante esta técnica se determinó el tamaño de las partículas de los soportes empleados, y se evaluó la presencia, morfología, dispersión y distribución de tamaños de nanopartículas NiO soportadas en los catalizadores calcinados estudiados. Además, a través de la aplicación de la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) a las imágenes de TEM se pudieron identificar los planos cristalográficos de las partículas de NiO a partir de los valores de las distancias interplanares (d_{hkl}).

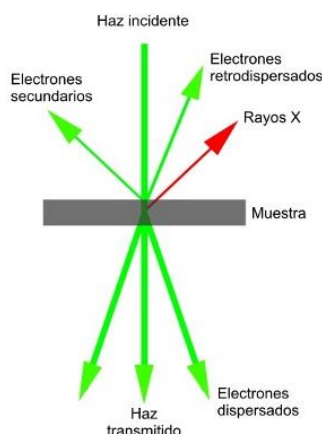


Figura 3.4. Esquema general de los distintos fenómenos que se dan al incidir una haz de electrones sobre una muestra.

La microscopía electrónica de transmisión utiliza un haz de electrones acelerados emitidos por un cañón ubicado en la parte superior del microscopio y que se dirigen hacia la muestra que se desea visualizar. Emplea lentes magnéticas, que dirigen y enfocan el haz de electrones, y un sistema de alto vacío, para conseguir un flujo constante de electrones y evitar que las moléculas de aire los desvíen. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra pueden ocurrir distintos fenómenos, tal como se muestra en la Figura 3.4. Parte de los electrones son transmitidos atravesando limpiamente la muestra, otra parte son dispersados sufriendo una desviación de su trayectoria inicial al atravesar la muestra, y otra parte rebotan al incidir con la muestra.

La imagen aumentada se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra, es decir emplea la transmisión y/o dispersión de los electrones. Como la imagen que se forma depende de que los electrones puedan atravesar la muestra, ésta ha de ser suficientemente delgada para permitirlo.

En comparación con los microscopios ópticos, que están limitados por la longitud de onda del espectro visible (fotones $\lambda \sim 550$ nm), el microscopio electrónico permite aumentar un objeto hasta un millón de veces alcanzando una capacidad de resolución a escala nanométrica. Esto se debe a que con los microscopios electrónicos se pueden obtener electrones acelerados con $\lambda \sim 0.1$ nm. No obstante, aunque a más energía menor longitud de onda (lo que implica una mayor resolución espacial), una limitación de esta técnica es que muchos materiales no resisten estas condiciones de bombardeo de electrones acelerados y alto vacío, por lo que es complicado operar con TEM con voltajes de más de 200-300 keV.

En el caso de la técnica de campo claro BFTEM, se emplea el haz de electrones transmitidos y sin dispersión o con una mínima desviación, es decir los electrones del haz directo. El contraste de las imágenes dependerá mucho del espesor y densidad de la muestra, dado que se obtendrá más o menos brillo en función de la menor o mayor dificultad que tengan los electrones para atravesar la muestra. Es muy útil para observar la estructura interna de las partículas de la muestra, observándose la imagen en zonas oscuras sobre un fondo brillante. En el caso de las imágenes STEM, el haz de electrones recorre la muestra, igual que un microscopio de barrido, solo que en vez de detectar los electrones secundarios capta los electrones transmitidos y dispersados. En el presente trabajo, los electrones dispersados en un ángulo relativamente grande fueron recogidos utilizando un detector anular de alto ángulo HAADF (acrónimo inglés para *High Angle Annular Dark Field*). El contraste en la imagen STEM-HAADF está relacionada con la presencia de átomos pesados en la muestra haciendo que la imagen sea más brillante cuanto mayor sea el peso atómico de los elementos presentes, lo que se conoce como imágenes de contraste Z. Además, en determinadas muestras, junto con las imágenes de STEM se obtuvieron espectros característicos de la composición de la muestra mediante el uso de un analizador EDX acoplado al microscopio. Esta herramienta ayudó a la interpretación de las imágenes ya que permitió analizar la presencia de determinados

elementos en las muestras y su proporción en regiones localizadas previamente registradas en una imagen.

Las micrografías que se presentan en esta tesis se realizaron en un microscopio JEOL JEM-2100F capaz de trabajar en los modos TEM y STEM-HAADF, operado con un voltaje de aceleración de 200 keV. El equipo está además provisto con un espectrómetro EDX para hacer microanálisis por dispersión de energías de rayos X. Para llevar a cabo la preparación de la muestra se diluyó una pequeña cantidad de muestra en etanol y se dispersó la solución obtenida sumergiéndola en un baño de ultrasonidos durante 5 min. A continuación, se extrajo una gota de la parte superior de la suspensión y se depositó sobre una rejilla de cobre (300 *mesh*) recubierta por una capa agujereada de carbono (*honey carbon film*). Los análisis de transformada rápida de Fourier (FFT) de las imágenes TEM que muestran planos reticulares se llevaron a cabo con el programa informático Gatan Digital Micrograph, que permitió medir las distancias interplanares de los cristales de NiO. Las distribuciones de tamaño de las nanopartículas de NiO, a partir de las cuales se construyeron histogramas, se obtuvieron tras la medición de aproximadamente 150 partículas en varias micrografías STEM/TEM tomadas en diferentes posiciones de la rejilla porta-muestras.

3.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, acrónimo inglés para *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de caracterización superficial que permite obtener información cualitativa y cuantitativa de las especies químicas en superficie, por lo tanto, de suma importancia en catálisis. La profundidad del análisis superficial mediante XPS tiene una capacidad de penetración de alrededor de 6 nm, lo que aproximadamente equivale a 20 monocapas. En la presente tesis esta técnica se empleó fundamentalmente para caracterizar la naturaleza química y el estado de oxidación de las especies de Ni en determinadas muestras, tras llevar a cabo tratamientos in situ de activación del catalizador y reacción con etileno.

El fundamento de esta técnica se basa en el efecto fotoelectrónico, donde la superficie a analizar se irradia con un fotón de rayos X de energía $E=h\cdot\nu$ (dada por la relación de Einstein) lo que provoca la emisión de electrones internos de los átomos situados más superficialmente en la muestra (ver Figura 3.5). Para que un fotoelectrón sea expulsado de su orbital con una determinada energía cinética (E_K), la energía del

fotón incidente ($h \cdot \nu$) debe ser mayor a la energía de ligadura del electrón (E_b , o BE por su acrónimo inglés para *binding energy*), tal como se describe en la ec. 3.10.

$$E_K = (h \cdot \nu) - E_b - \phi_{sp} \quad (\text{ec. 3.10})$$

donde ϕ_{sp} es la función de trabajo del espectrómetro, que se relaciona con el nivel de Fermi y el nivel de vacío en la cámara de análisis.

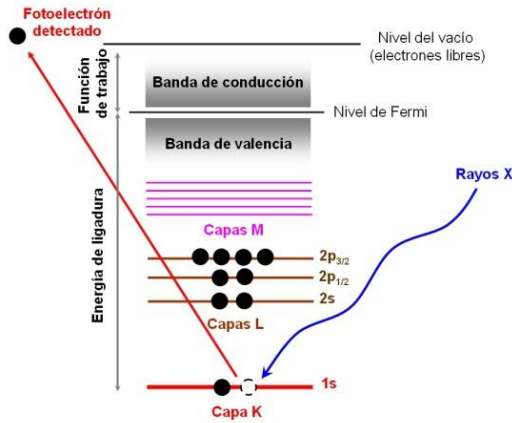


Figura 3.5. Diagrama que muestra el proceso de emisión de un fotoelectrón

El fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en la capa electrónica K del átomo, quedando por tanto ionizado. Tras la fotoemisión, el átomo ionizado se encuentra en un estado excitado y se relaja mediante la ocupación del sitio vacante a través de una transición electrónica desde la capa externa L. Como resultado de este proceso de reordenamiento, el exceso de energía puede liberarse mediante la emisión de un electrón Auger o mediante fluorescencia de rayos X (ver Figura 3.6c).

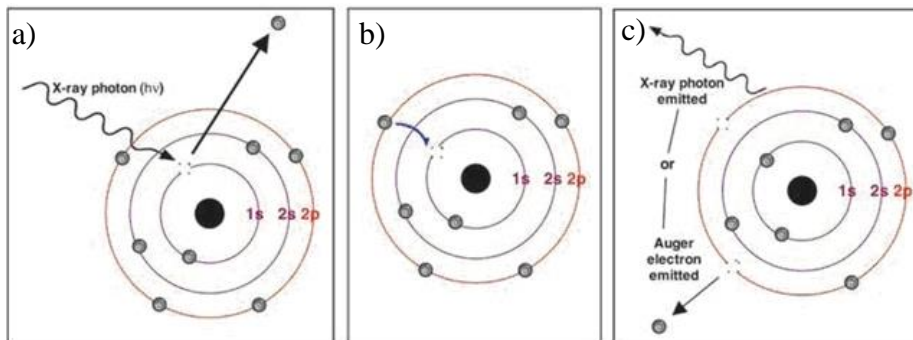


Figura 3.6. Diagrama que muestra (a) el proceso de emisión de un fotoelectrón interno, (b) la relajación mediante la ocupación del hueco electrónico y (c) la liberación de energía a través de la emisión de un electrón Auger o un fotón de rayos X.

Los componentes primarios de un instrumento XPS son la cámara de análisis de ultra-alto vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos. El experimento ha de realizarse en condiciones de vacío, dado que los fotoelectrones tienen que viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula gaseosa. Las fuentes de rayos X más empleadas son las que emplean ánodos de Al ($AlK\alpha$ $h\nu=1486.6$ eV) y/o Mg ($MgK\alpha$ $h\nu=1253.6$ eV). En cuanto al analizador, mide la energía cinética de los electrones emitidos. Por ello, hay que tener en cuenta que detectará la emisión tanto de los fotoelectrones como de los electrones Auger, pero se pueden diferenciar en el espectro ya que la posición los picos Auger no depende de la radiación incidente.

En los espectros de XPS se registra la señal recogida en el analizador como intensidad CPS (acrónimo inglés para *counts per second*) en función de la energía de ligadura (E_b) asociada a los electrones emitidos, donde el límite de observación es la energía de los fotones incidentes. La posición de los picos producidos por la emisión de fotoelectrones (picos XPS) a una determinada energía de ligadura, permite identificar cualitativamente los elementos en la superficie, dado que esta energía es característica de cada átomo y se encuentra tabulada. Permite determinar la naturaleza de especies químicas en la superficie, su estado de oxidación y su entorno molecular. Otro aspecto a ser considerado es la anchura o falta de simetría en la forma de los picos XPS. Esto podría deberse a la presencia de diferentes estados de oxidación, o diferentes entornos, con energía de ligadura muy próximas lo que causa solapamiento de varios picos dentro de la envoltura de un pico asimétrico. En cuanto al análisis cuantitativo, la composición química se obtiene a partir del área (o intensidad) de cada pico XPS que es proporcional a la concentración atómica superficial.

Las medidas de XPS presentadas en esta tesis se llevaron a cabo en un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150 9MCD. Las muestras se molieron y se conformaron en pastillas autosoportadas que se introdujeron en la precámara del equipo donde se evacuaron. A continuación, mediante una barra unida al portamuestras, la muestra se transfiere a la cámara de análisis donde la presión se mantuvo a 10^{-9} mbar. Se empleó una fuente de rayos X no monocromática de Al $K\alpha$ (1486,7 eV) con una potencia de 100 W, manteniendo una energía de paso constante en el analizador de 30 eV. Los espectros obtenidos fueron tratados empleando el software

CASA. Las BE se corrigieron en relación al pico de carbono (ajustado a 284,6 eV) que aparece como contaminación en todas las muestras. Los tratamientos de activación (con flujo de N₂ a 300 °C durante 3h) y reacción con etileno a 120 °C efectuados sobre las muestras se realizaron in situ, mediante el uso de una celda de alta presión (HPC) conectada a la pre-cámara del espectrómetro. Posteriormente, las muestras tratadas se evacuaron antes de introducirse en la cámara de análisis y se transfirieron in situ a la cámara de análisis en condiciones de alto vacío.

3.3.7. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de aluminio (²⁷Al MAS NMR)

El fundamento de la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) de sólidos se basa en la capacidad de absorción de radiación electromagnética, en la región de radiofrecuencia (RF), de los núcleos atómicos magnéticamente activos al irradiarlos con una fuente de RF en presencia de un campo magnético externo (B₀). Estos núcleos atómicos poseen un número impar de protones o neutrones y por tanto tienen un espín nuclear distinto de cero (I≠0) y momento magnético que los hace susceptibles a la resonancia magnética.

Como muestra la Figura 3.7, en ausencia de un campo magnético externo, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, al someterlos al campo magnético externo, el momento magnético interacciona con el campo y se produce desdoblamiento de los niveles energéticos. La diferencia energética (ΔE) entre los dos estados de espín depende de la fuerza del campo magnético aplicado. Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre niveles.

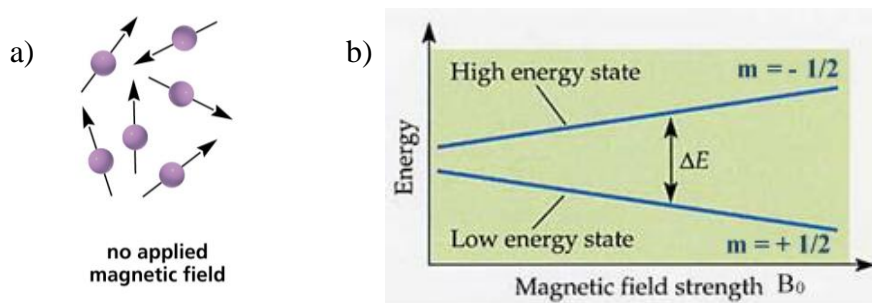


Figura 3.7. (a) Espines nucleares en ausencia de campo magnético y (b) niveles de energía de una partícula de espín 1/2 en un campo magnético.

En presencia de un campo magnético estático, al irradiar con pulsos periódicos de radiofrecuencias, cuando se alcanza una energía justo igual a la diferencia de energías entre los estados (ΔE), ocurre la absorción neta de los fotones y los espines nucleares pasan del estado de baja energía (orientación paralela a B_0) al de alta energía (antiparalela a B_0). Tras cesar el pulso de radiofrecuencia, los fenómenos de magnetización vuelven a la situación inicial y los núcleos emiten la energía adsorbida a la misma frecuencia, en lo que se conoce como proceso de relajación. Durante este proceso, la energía emitida es registrada por una bobina de recepción. Cabe mencionar que el tiempo de vida necesario para que el sistema vuelva al estado basal inicial (lo que se conoce como tiempo de relajación) juega un papel esencial en la anchura de bandas, ya que cuanto más largo sea el tiempo de relajación de los núcleos más fina será la señal en el espectro y mejor será su resolución (ver Figura 3.8). A esta frecuencia donde tiene lugar la transición entre los niveles, se dice que el núcleo está en resonancia (o resuena). La frecuencia de resonancia es característica de cada núcleo atómico y de su entorno de coordinación, ya que se ve fuertemente afectada por los núcleos y electrones vecinos. Por ello, núcleos de la misma naturaleza, pero en entornos moleculares diferentes, adsorben energía a frecuencias diferentes, lo que se conoce como desplazamiento químico y se mide en unidades δ (ppm).

En NMR de sólidos la obtención de espectros de alta resolución se ve afectada por una serie de fenómenos (como son la anisotropía del desplazamiento químico y las interacciones dipolares y cuadrupolares) que provocan un ensanchamiento excesivo de las bandas espectrales registradas [14,15]. No obstante, mediante la aplicación de la técnica de giro al ángulo mágico de $54^\circ 44'$ (MAS, *Magic Angle Spinning*), se eliminan las interacciones dipolares y cuadrupolares de primer orden y se reduce la anisotropía del desplazamiento químico, lo que permite mejorar notablemente la resolución espectral [16,17].

En los espectros de NMR se representa la intensidad de absorción frente a la frecuencia de resonancia a través del parámetro que se denomina desplazamiento químico (δ) y se mide en ppm. La posición del pico de resonancia es característica de cada núcleo en cada entorno lo que permite identificarlo. La intensidad (o área) relativa de los picos del espectro es proporcional al número de núcleos que contribuyen a cada pico, lo que permite llevar a cabo un análisis cuantitativo.

Los compuestos diamagnéticos basados en aluminosilicatos pueden caracterizarse mediante NMR convencional [18,19]. En cambio, la presencia de especies paramagnéticas en las muestras puede limitar notablemente la información espectral dado que pueden ocasionar pérdidas de las señales en los espectros NMR [19,20]. Esto se debe, principalmente, a la interacción entre electrones desapareados que se localizan en las proximidades del núcleo resonante, lo que provoca la disminución en el tiempo de relajación del núcleo produciendo efectos de ensanchamiento y pérdida de la señal NMR [21]. En general, los núcleos que están ubicados cerca de los centros paramagnéticos, por ejemplo, en su primera esfera de coordinación, se dice que son "invisibles" en los espectros MAS NMR estándar [19,22,23].

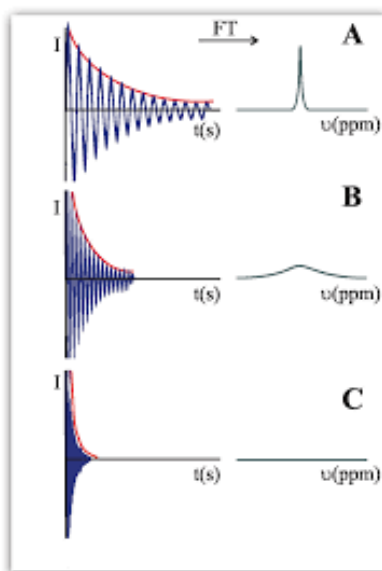


Figura 3.8. Evolución de la señal NMR inducida por un núcleo con relajación (a) lenta, (b) rápida y (c) muy rápida [21].

En el presente trabajo se llevaron a cabo medidas de resonancia magnética nuclear del isótopo ^{27}Al ($I=5/2$) para caracterizar el entorno local de los átomos de Al presentes en los catalizadores estudiados. A partir de los espectros de ^{27}Al MAS NMR se determinó la coordinación del aluminio en los aluminosilicatos empleados como soportes catalíticos (sin Ni) y también tras la incorporación de la fase metálica, con el objetivo de estudiar posibles cambios en la naturaleza y distribución relativa de las especies de Al asociado a fenómenos de desaluminización. El grado de incorporación de Al en la estructura (es decir, el grado de sustitución isomórfica) se analizó mediante la identificación de un pico centrado a 52 ppm característico del Al en coordinación

tetraédrica (Al_{IV}). Por el contrario, las especies de aluminio hexacoordinado que se encuentran fuera de la red (posiciones extra-red) se identificaron mediante un pico en torno a 0 ppm asignado a una coordinación octaédrica (Al_{VI}).

Los espectros de ^{27}Al MAS NMR se adquirieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV-400WB operando a 104,2 MHz y usando una sonda modelo Bruker BL4 de 4 mm. Las muestras, hidratadas hasta saturación, se compactaron en rotores de zirconio y se giraron a 10 kHz con una inclinación que corresponde a la del ángulo mágico (MAS). Los espectros se registraron con pulsos de 0.5 μ s correspondiente a un ángulo de giro de $\pi/8$ radianes. Como referencia para el desplazamiento químico se usó una solución 0,1M de $Al(NO_3)_3$.

3.3.8. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de gran versatilidad para caracterizar la estructura de las distintas especies moleculares presentes en las matrices catalíticas y en las fases metálicas soportadas sobre éstas.

En la región infrarroja del espectro electromagnético se distinguen tres zonas: IR cercano (que abarca un número de onda entre 12500 - 4000 cm^{-1}), IR medio (4000 - 400 cm^{-1}) y IR lejano (400 - 10 cm^{-1}), siendo la región media la zona de uso más común, y la empleada en esta tesis, dado que la mayoría de los equipos de infrarrojos a escala de laboratorio cubren esta región.

La espectroscopía infrarroja es un tipo de espectrometría de absorción y se fundamenta en los movimientos vibracionales de los átomos en la molécula cuando esta absorbe radiación IR en longitudes de onda específicas. En términos generales, como se muestra en la Figura 3.9, hay dos modos básicos de vibraciones moleculares:

- Vibración de tensión o estiramiento (*stretching* en inglés): Produce un cambio en la distancia entre los enlaces. Puede ser simétrica o antisimétrica.
- Vibración de flexión o deformación (*bending* en inglés): Produce un cambio en el ángulo de los enlaces. Si varían en el plano pueden ser balanceo o de tijereteo mientras que si varían fuera del plano pueden ser de aleteo o de torsión.



Figura 3.9. Tipos de vibraciones moleculares. NOTA: (+) indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; (-) indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.

Cada modo de vibración de los átomos de una molécula sucede a valores cuantizados de energía, consecuentemente, para que se produzca la absorción, la radiación incidente debe tener una frecuencia igual a la frecuencia de la vibración que va a producir. Según la fortaleza del enlace y la masa de los átomos implicados en el enlace, será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación, tal como puede derivarse de la ley de Hooke (ec. 3.11):

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}} \quad (\text{ec. 3.11})$$

donde,

- ν es la frecuencia de vibración.
- c es la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^{10}$ cm/seg).
- f es la constante de fuerza del enlace químico
- m_x la masa reducida de los átomos unidos por enlace.

Empleando un espectrómetro de transformada de Fourier (FTIR), para pasar del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, en lugar de uno convencional con monocromador (dispersivo), se barre la región IR adquiriendo simultáneamente todas las frecuencias. Esto permite generar espectros con mayor rapidez y acumular múltiples espectros en poco tiempo, lo que mejora la resolución dado que disminuye la relación señal/ruido. Los espectros de FTIR representan gráficamente los valores de % de absorbancia (% A) frente a la frecuencia (en número de onda, cm^{-1}), obteniéndose bandas de absorción que aparecen a la frecuencia de vibración de los enlaces contenidos

en la muestra. Sin embargo, no todas las vibraciones dan bandas de absorción en el espectro IR, ya que solo aquellas que produzcan un cambio en el momento dipolar de la molécula son activas al IR. De esta forma, la posición de los picos de absorción registrados en un espectro FTIR permite identificar los grupos funcionales presentes en la estructura molecular de un compuesto, lo que constituye una huella dactilar del mismo. Por otra parte, la intensidad o área de las bandas IR se emplea para obtener información cuantitativa de las especies en las muestras. Para el cálculo de la concentración molar de las mismas, la ley de Lambert-Beer puede aplicarse si se conoce el valor del coeficiente de extinción molar (característico de cada especie), tal como establece la siguiente ecuación 3.11:

$$A = -\log(I_1/I_0) = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (\text{ec. 3.11})$$

donde,

- A es la absorbancia.
- I_1 es la intensidad de la radiación transmitida.
- I_0 es la intensidad de la radiación incidente.
- C es la concentración molar de la especie responsable de la absorción.
- b es decir la distancia recorrida por la radiación a través de la muestra.
- ε es el coeficiente de extinción molar de la especie estudiada.

En particular, en el presente trabajo el empleo de esta técnica combinada con la adsorción de diversas moléculas sondas de carácter básico, como piridina y CO, permitió llevar a cabo un estudio exhaustivo de la acidez de tipo Brønsted y Lewis en los materiales estudiados, así como determinar la naturaleza, dispersión, densidad electrónica y el estado de oxidación de las especies Ni. Además, a partir de estudios in situ realizados tanto en el catalizador activado como tras la reacción con etileno, se pudo elucidar la naturaleza de los centros activos de Ni bajo condiciones de reacción y, en algunos casos, monitorizar los intermedios de reacción durante la reacción catalítica, lo cual permitió proponer un mecanismo de iniciación. Para llevar a cabo estos estudios in situ el enfoque del experimental FTIR se dividió en dos partes:

- La investigación del centro activo de Ni se basó en llevar a cabo experimentos de espectroscopía in situ FTIR con adsorción de CO a baja temperatura resuelta en el tiempo, comenzando por el catalizador activado antes de la reacción in situ, y después de parar la reacción in situ con etileno (120 °C) a distintos tiempos. Estos experimentos FTIR-CO resueltos en el tiempo se correlacionaron con

estudios catalíticos con una elevada resolución temporal llevados a cabo en condiciones de conversión diferencial y bajo las mismas condiciones experimentales (ver sección 3.5). Así, se pudo caracterizar las muestras durante la catálisis y determinar si los centros de Ni en la superficie del catalizador sufren modificaciones en el transcurso de la reacción catalítica. Asimismo, tras la reacción in situ con etileno, también se investigó la naturaleza y estabilidad de las especies adsorbidas en el catalizador.

- La investigación del mecanismo de iniciación se llevó a cabo mediante experimentos de espectroscopía in situ FTIR en flujo dinámico de etileno, resueltos en el intervalo de temperatura comprendido entre -100 y 120 °C con la detección simultánea de los productos en fase gas mediante un espectrómetro de masas acoplado en línea a la salida de la celda IR.

Dentro de la región espectral que comprende el IR medio, en los distintos experimentales FTIR llevados a cabo en este trabajo se han analizado principalmente las 3 zonas que se resumen a continuación:

- Región de 4000-2500 cm^{-1} : En esta región se han estudiado las bandas de absorción producidas por las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo de los materiales empleados, así como por las vibraciones de tensión (simétrica y asimétrica) de los enlaces C-H.
- Región de 2300-2000 cm^{-1} : Esta región se ha empleado para interpretar los espectros de FTIR-CO dado que aquí se localizan las bandas de absorción del enlace C-O de moléculas de CO coordinadas como ligando terminal al soporte y a los centros de Ni. Además, también se ha empleado esta región para determinar la presencia de triples enlaces $\text{-C}\equiv\text{C-}$.
- Región de 2000-1300 cm^{-1} : En esta región se han llevado a cabo los estudios de acidez, dado que aquí se encuentran las bandas correspondientes a las vibraciones del anillo de la piridina. Por otra parte, también se ha empleado para determinar la presencia de dobles enlaces -C=C- , de hidruros de Ni, y las vibraciones de flexión de los enlaces C-H.

3.3.8.1. Espectroscopía FTIR-Piridina

Los centros ácidos presentes en los soportes y catalizadores empleados en el presente trabajo se estudiaron mediante espectroscopía FTIR con adsorción/desorción de piridina (C_5H_5N) como molécula sonda. Esta técnica permite discernir entre los dos tipos de centros ácidos (Brønsted y Lewis), determinar su fortaleza ácida y cuantificar su concentración. Tras la adsorción de piridina el espectro FTIR muestra bandas de absorción correspondientes a las vibraciones del anillo de la piridina en la zona del espectro comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-1} .

Un centro ácido de Brønsted tiene tendencia a donar protones, por lo que al interactuar con la piridina se produce la protonación del átomo de nitrógeno de dicha molécula formando el ion piridinio (pyH^+), cuya vibración se detecta a una frecuencia de 1540 cm^{-1} . En cambio, un ácido de Lewis, cuya tendencia es la de aceptar pares de electrones, se coordinará al par electrónico libre del nitrógeno de la piridina formando la sal de piridinio (Py:L). Además, esta técnica permite diferenciar la presencia de sitios Lewis de distinta naturaleza. Así pues, la acidez Lewis debida a los aluminio extra-red (cationes Al^{3+}) presentan bandas de absorción a 1454 y 1622 cm^{-1} , mientras que la acidez Lewis asociada a cationes Ni^{2+} muestra un pico a 1610 cm^{-1} [24,25].

En cuanto a la fuerza ácida de dichos centros, esta se analizó a partir del seguimiento de la desorción de piridina a medida que se aumenta la temperatura de evacuación, generalmente de 150 a 250 , 350 y 400 °C . Los espectros registrados a temperaturas crecientes muestran una disminución de la intensidad de las señales, a partir de la cual se evaluó la fortaleza en función de la cantidad de piridina que queda aún retenida a una determinada temperatura.

En la presente tesis, los espectros de infrarrojos para las medidas de acidez empleando piridina como molécula sonda se adquirieron en un espectrómetro Nicolet 710 FTIR. Para este propósito, se utilizaron pastillas autoconsistentes de aproximadamente 10 mg/cm^2 que fueron previamente deshidratadas, durante 12 horas a 400 °C y vacío dinámico de 10^{-6} mbar, en una celda de vidrio equipada con ventanas de CaF_2 . Tras la deshidratación se enfrió la muestra a temperatura ambiente y se introdujo en la celda 18 mbar de piridina hasta alcanzar el equilibrio. A continuación, se evacuó la piridina a vacío, para eliminar el exceso, y la muestra se trató a diferentes temperaturas de desorción, registrándose el espectro IR después de cada etapa de desorción, al que

automáticamente se le sustrae el “blanco” de referencia (*background* adquirido previamente sin muestra en la celda). La cantidad de piridina adsorbida en los dos tipos de centros ácidos, Brønsted y Lewis, se determinó, a cada temperatura de desorción, empleando el área de las bandas a 1540 y 1454 cm^{-1} , respectivamente. Para el cálculo de las concentraciones se tuvo en cuenta el diámetro (aprox. 13 mm) y el peso de las pastillas autoconsistentes y los coeficientes de extinción molar determinados por Emeis ($\epsilon_B=1,67 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ y $\epsilon_L=2,22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$) [26].

3.3.8.2. Espectroscopía in situ FTIR-CO a baja temperatura resuelta en el tiempo

La espectroscopía FTIR con adsorción de CO es una técnica que se emplea extensamente para el estudio de catalizadores bifuncionales basados en metales de transición dispersos en soportes porosos ácidos [27]. El empleo de CO como molécula sonda básica resulta muy útil, no solo por ser una molécula sencilla de reducido tamaño que mantiene su alta polarizabilidad en su estado adsorbido, sino también porque las bandas de absorción en la región de carbonilo son fácilmente identificables ya que aparecen en una zona del espectro donde generalmente no hay solapamiento con otras bandas. La elevada versatilidad de esta técnica, motivo por el cual ha sido ampliamente empleada en la presente tesis, estriba de su alta sensibilidad para estudiar la naturaleza, dispersión, densidad electrónica y entorno químico de las especies de Ni y para discernir entre sus distintos estados de oxidación (Ni^0 , Ni^+ y Ni^{2+}). Por otra parte, además de proporcionar información sobre las especies de Ni, el estudio de la interacción con CO también permite caracterizar la matriz catalítica.

A la hora de interpretar los espectros FTIR-CO hay múltiples factores que se deben tener en cuenta. El modelo desarrollado en la década de los sesenta por Blyholder [28] sirve todavía hoy para entender la adsorción de moléculas de CO sobre metales de transición y es el más ampliamente aceptado a la hora de interpretar los espectros. Este modelo, representado en forma esquemática en la Figura 3.10, describe la interacción metal-CO en términos de transferencias electrónicas basado en un mecanismo de donación y retrodonación de electrones. En la molécula de CO el último orbital molecular ocupado por un par electrónico libre es el orbital 5σ (HOMO: *high occupied molecular orbital*). Por lo tanto, el CO puede donar este par electrónico libre desde su orbital HOMO a los orbitales d vacíos del metal de transición, lo que resulta en la formación de un enlace σ entre el átomo de carbono y el metal. A su vez, para aliviar

este exceso de carga formal negativa sobre el metal, tiene lugar una transferencia electrónica desde los orbitales d ocupados del metal hacia el orbital antienlazante $2\pi^*$ del CO (LUMO: *low unoccupied molecular orbital*), lo que se conoce como retrodonación π .

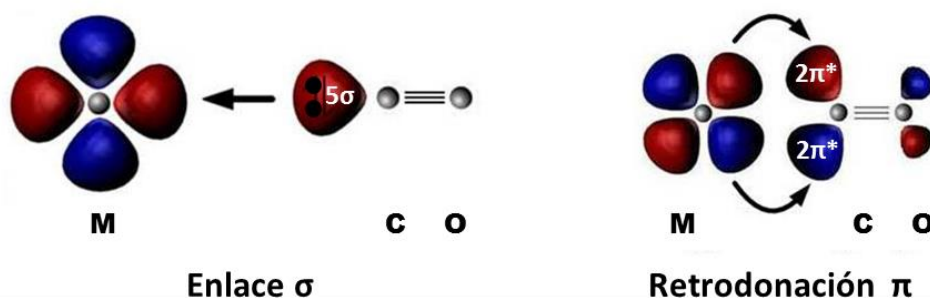


Figura 3.10. Representación esquemática del enlace metal-CO.

La ocupación del orbital $2\pi^*$ del CO a través de la retrodonación debilita el enlace C-O, mientras que quitar electrones del orbital 5σ fortalece el enlace C-O. En consecuencia, cuanto mayor sea la capacidad de retrodonación π del metal menor será la frecuencia de vibración. Por lo tanto, la adsorción de CO sobre especies metálicas reducidas (y por tanto con mayor capacidad de retrodonación) mostrará un desplazamiento hacia menores frecuencias con respecto a la frecuencia de vibración del CO gas (2143 cm^{-1}), mientras que la adsorción de CO sobre especies metálicas oxidadas generalmente mostrará un desplazamiento hacia mayores frecuencias. Así pues, en las especies metálicas oxidadas, como por ejemplo las especies de Ni^{n+} , cuanto menor sea la densidad electrónica sobre el catión metálico, mayor será su acidez Lewis y mayor será la frecuencia de vibración de tensión del enlace C-O. Esta densidad electrónica de los orbitales d del metal de transición dependerá de diversos factores, como su estado de oxidación, número de coordinación (es decir, si el centro está ubicado en una terraza, borde o esquina de la superficie) y entorno químico (por ejemplo, la presencia cercana de átomos más electronegativos o electropositivos capaces de sustraer o ceder densidad electrónica al centro metálico, respectivamente), entre otros.

No obstante, además de lo anteriormente expuesto respecto a la naturaleza del centro metálico, hay también otros factores que interfieren en la magnitud de la retrodonación de carga y por tanto en el desplazamiento de la frecuencia de vibración.

Uno de estos factores es por ejemplo el modo en que el CO se adsorbe al centro metálico, pudiendo ser lineal, puente y múltiple (ver Figura 3.11).

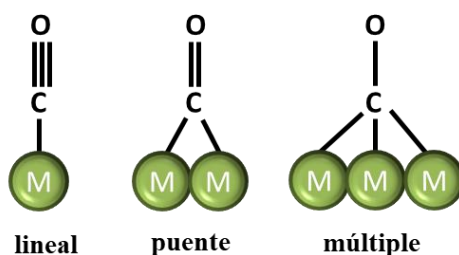


Figura 3.11. Representación esquemática de los distintos modos geométricos de coordinación del CO a la especie metálica.

En este sentido, si el modo de adsorción del CO sobre el centro metálico es lineal las bandas de absorción se localizarán a mayores frecuencias que si forma una estructura tipo puente (bridged) o múltiple, ya que a medida que aumenta el índice de coordinación del CO al metal se favorece la retrodonación. [28,29]. Cabe resaltar que dado que la geometría de tipo puente o múltiple requiere dos o más átomos metálicos adyacentes, la detección de este modo vibratorio sugiere la presencia de clusters o nanopartículas en estado metálico. Asimismo, otro factor a tener en cuenta en el desplazamiento de la frecuencia de vibración es la cobertura de CO. Conforme se aumenta la dosis de CO, la banda de tensión del enlace C-O adsorbido a un centro metálico puede desplazarse a menores frecuencias debido a interacciones dipolo-dipolo inducidas por moléculas de CO vecinas. De modo que, al aumentar la presión de CO este efecto dipolo-dipolo será más pronunciado en nanopartículas que en centros aislados dado que, debido a la naturaleza aislada de estas especies es más improbable que tenga lugar la interacción con moléculas de CO vecinas [30,31]. Además, también puede ocurrir que al aumentar la cobertura de CO se produzca un aumento en el número de moléculas de CO adsorbidas a un mismo centro metálico, es decir las especies monocarbonilo (M-CO) pueden convertirse en especies di- y tricarbonilo (M-(CO)₂ y M-(CO)₃, respectivamente) las cuales vibraran a distintas frecuencias [32]. No obstante, este fenómeno es fácilmente identificable dado que al aumentar la dosis de CO se observaría una disminución gradual de las bandas IR asociadas a las especies monocarbonilo y simultáneamente la aparición progresiva de las bandas de absorción atribuibles a la formación de policarbonilos [27].

Especie	Banda carbonilo (cm^{-1})
Ni^{2+} -CO	2212
	2206-2204
	2197-2191
	2184
Ni^+ -CO	2113
Ni^+ -(CO) ₂	2138 y 2095
Ni^+ -(CO) ₃	2155, 2120 y 2113
Ni-CO	2072-2068
Ni-(CO) ₂	2090

Tabla 3.3. Frecuencias de absorción características de especies níquel-CO.

En lo que respecta al níquel, la siguiente Tabla 3.3 resume algunas de las frecuencias de absorción descritas en la literatura [27] características de distintas especies Ni-carbonilos que se discutirán a lo largo del presente trabajo. Desafortunadamente, el desconocimiento de los coeficientes de extinción (ϵ) de las bandas de absorción de níquel-CO indicadas en la Tabla 3.3, impidió el uso de esta técnica para calcular la concentración de cada una de las distintas especies de Ni presentes en las muestras analizadas.

En el presente estudio, los análisis in situ de FTIR con adsorción de CO a baja temperatura (-176 °C) resueltos en el tiempo se llevaron a cabo en un equipo Nexus FTIR 8700 de la casa comercial Thermo Scientific equipado con un detector DTGS. Los espectros se adquirieron en la región del IR medio (4000-400 cm^{-1}) con una resolución de 4 cm^{-1} acumulando un total de 64 scans. Las muestras calcinadas se prensaron para formar pastillas autoconsistentes de aprox. 10 mg/cm^2 y se introdujeron en la celda IR conectada a un sistema de vacío. Se utilizó una celda comercial Aabspec que permite tratamientos in situ en atmosferas controladas y la adquisición de espectros en el rango de temperatura desde -176 °C a 500 °C. Antes de la adquisición de espectros, las muestras se pretrataron in situ en la celda IR a 300 °C durante 3 h en flujo de N_2 (20 cm^3/min), imitando así las condiciones de activación aplicadas en el reactor antes de los experimentos catalíticos (ver sección 3.4.3.2). Posteriormente, se llevó a cabo la adsorción de CO comenzando por el catalizador fresco activado (es decir, antes de la reacción in situ referido como TOS 0) y después de parar la reacción in situ con etileno a distintos tiempos. Todas las muestras estudiadas en este trabajo se analizaron mediante FTIR-CO tras su activación, mientras que solo algunas muestras (Ni-MCM-41

y Ni-Beta) fueron seleccionadas para llevar a cabo el estudio después de la reacción in situ con etileno a 120 °C.



Figura 3.12. Montaje experimental utilizado para los estudios de espectroscopía in situ FTIR.

Las muestras estudiadas después de reacción in situ con etileno generalmente se midieron a 1 y 70 minutos de reacción, excepto en el caso del catalizador Ni5-Beta donde se llevó a cabo un estudio *time-resolved* más exhaustivo parando la reacción a TOS 10 s, 8 min, 30 min y 70 min. Para proceder con la reacción in situ en la celda IR, una vez finalizado el tratamiento de activación a 300 °C, se disminuyó la temperatura hasta 120 °C y el flujo de gas se cambió de N₂ a etileno puro. A continuación, se paró el flujo de etileno a los tiempos seleccionados e inmediatamente después se evacuó la muestra a 10⁻¹ mbar utilizando una bomba rotatoria y posteriormente a 10⁻⁵ mbar utilizando una bomba turbomolecular, mientras que la temperatura se mantuvo a 120 °C durante 1h. En este punto del experimental, se registraron los espectros FTIR con el fin de estudiar la naturaleza y la estabilidad de las especies adsorbidas. Subsiguientemente, para evaluar las especies de níquel en la superficie del catalizador se procedió con la adsorción de CO. Para ello, la muestra se enfrió a -176 °C bajo vacío dinámico de 10⁻⁵ mbar y una vez alcanzada la temperatura se dosificó CO a presiones crecientes (0.1-2.0 mbar). El espectro FTIR se registró tras cada una de las dosis hasta alcanzar la saturación de CO. Los *backgrounds* de referencia se registraron previamente con la celda vacía en las mismas condiciones de temperatura y presión de CO. La deconvolución de los espectros IR se realizó empleando el software ORIGIN, manteniendo el valor de FWHM (del inglés *Full Width at Half Maximum*) para un pico dado constante entre muestras. Con fines comparativos, los espectros de IR se

normalizaron empleando el área de las bandas de sobretono de la muestra en el intervalo de frecuencia de 2104-1746 cm^{-1} .

3.3.8.3. Espectroscopía in situ FTIR-etileno resuelto en el rango de temperatura de -100 a 120 °C

Los análisis de espectroscopía in situ FTIR-etileno se llevaron a cabo únicamente con el catalizador Ni5-Beta (con un 5% en peso de Ni). La configuración experimental que se describe a continuación permitió detectar los complejos moleculares $\text{Ni}^{n+} \cdots \text{C}_x\text{H}_y$ producidos inicialmente a partir de los cuales se formaron los intermedios de reacción. De manera simultánea a la adquisición de espectros IR en el intervalo de temperatura comprendido entre -100 y 120 °C se llevó a cabo la detección de los productos en fase gas mediante un espectrómetro de masas acoplado en línea a la salida de la celda IR. En base a las evidencias experimentales obtenidas fue posible proponer un mecanismo de iniciación plausible para llevar a cabo la activación y dimerización de etileno en los sitios activos Ni.

Estos experimentos se realizaron en una celda FTIR de fabricación casera que permite tratamientos in situ bajo atmósferas controladas y la adquisición de espectros en el rango de temperatura desde -176 a 500 °C. Se introdujo en la celda una pastilla auto-consistente de aprox. 10 mg/cm^2 del catalizador Ni5-Beta calcinado y se llevó a cabo el tratamiento de activación in situ a 300 °C durante 3 h en flujo de N_2 (20 cm^3/min), seguido de evacuación a la misma temperatura durante 1 hora y enfriamiento a -100 °C bajo vacío dinámico. A esa temperatura, se comenzó a dosificar etileno manteniendo un flujo dinámico para obtener una presión de 1,5 mbar y se mantuvo a esta presión hasta la finalización del experimento. Estas condiciones de flujo dinámico permitieron tener un tiempo de contacto, mientras que trabajar a una presión constante de etileno de 1,5 mbar propició una baja velocidad de reacción además de una baja contribución de la fase gaseosa en el espectro, lo cual facilitó la detección de los intermedios de reacción. Se eligió comenzar a una temperatura de -100 °C dado que esta temperatura es lo suficientemente baja para prevenir que la reacción con etileno proceda y así favorecer la detección de los complejos molecular $\text{Ni}-\text{C}_x\text{H}_y$ formados inicialmente en los centros de Ni [33,34]. Además, con el fin de diferenciar la interacción del etileno con el soporte y con los centros de Ni también se llevó a cabo la adsorción de etileno a -100 °C tanto en el soporte Beta como en el catalizador Ni5-Beta. Tras la identificación de los complejos

moleculares formados inicialmente, la temperatura se subió lentamente hasta alcanzar los 120 °C permitiendo así que la reacción avanzara a una velocidad lo suficientemente baja como para captar los intermedios de reacción. Los espectros FTIR se adquirieron en flujo de etileno a -100 °C y a temperaturas crecientes hasta los 120 °C. Paralelamente a la adquisición de espectros FTIR, los productos en fase gas que salen de la celda IR se monitorizaron mediante un espectrómetro de masas Balzer (Omnistar) acoplado en línea a la salida de la celda IR a través de un fino tubo capilar (ver sección 3.5.2.4).

3.4. Ensayos catalíticos a alta presión

3.4.1. Sistema de reacción

La reacción catalítica de oligomerización de etileno a elevada presión se llevó a cabo en un reactor tubular continuo de lecho fijo. El esquema simplificado de los elementos básicos que constituyen el sistema de reacción se muestra en la Figura 3.13.

El sistema de reacción se puede dividir conceptualmente en cuatro partes que son la zona de alimentación, reacción, recogida de productos líquidos y el equipo para el análisis de productos.

La zona de alimentación se compone de tres caudalímetros máxicos (N_2 , A_r y etileno) seguidos de tres válvulas anti-retorno, un manómetro hidráulico, una llave de tres vías y una válvula de seguridad conectada a una salida de venteo. Los gases se alimentan por medio de cilindros de alta presión conectados a un manorreductor y a sus correspondientes caudalímetros, previamente calibrados para establecer el flujo que se desea alimentar al reactor. El etileno se utilizó como gas reactante y el argón como patrón interno, mientras que el nitrógeno tan solo se empleó como gas inerte en el pre- y post-tratamiento, así como en los experimentos en los que se varió la presión parcial de etileno.

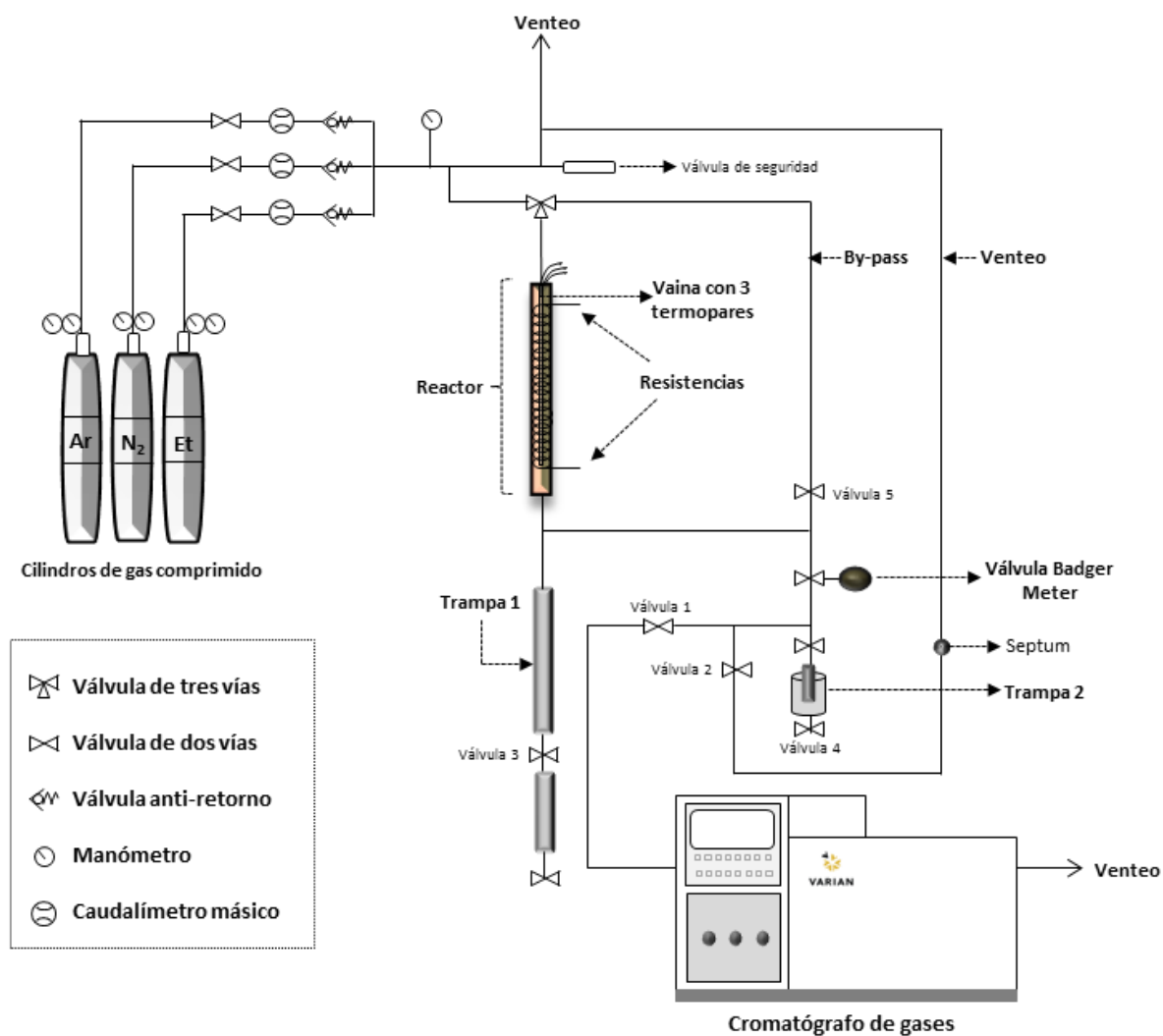


Figura 3.13. Esquema del sistema de reacción

La zona de reacción se divide en dos partes, el reactor y la línea de by-pass. El reactor tubular de lecho fijo es un tubo de acero inoxidable de 1 cm de diámetro interno capaz de operar a elevada presión y temperatura. Su temperatura se regula mediante dos resistencias calefactoras enrolladas a lo largo del reactor y controladas mediante dispositivos electrónicos independientes con ajuste PID. Para registrar las temperaturas el reactor dispone en su interior, a lo largo de su eje central, de una vaina para termopares que recorre el reactor longitudinalmente. En el interior de la vaina se colocan tres termopares de manera que el extremo de medida de los mismos se encuentra equidistante a lo largo de toda la longitud del lecho catalítico. El punto de medida de los sistemas de control PID asociado con las resistencias calefactoras superior e inferior, corresponden con los termopares superior e inferior, respectivamente. En cambio, el termopar central no se encuentra incorporado en ningún

sistema de control y se usa como sonda móvil para registrar la temperatura a lo largo del lecho catalítico. De esta forma, al controlar la temperatura en dos puntos distintos del reactor se puede llevar a cabo la reacción en ausencia de gradientes longitudinales de temperatura. En cuanto a la línea de by-pass, se utiliza cuando se quiere desviar los gases alimentados para evitar que pasen por el reactor y está conectada directamente a la válvula de regulación de presión (Badger-Meter).

La zona de recogida de los productos líquidos formados durante la reacción se basa en la condensación de estos en dos trampas consecutivas ubicadas en la salida del reactor tal como se detallan a continuación. En primer lugar, aguas abajo del reactor, se encuentra una trampa donde tiene lugar la condensación de los hidrocarburos más pesados. Esta trampa, denominada en el esquema de la Figura 3.13 como *trampa 1*, está ubicada en una zona del equipo que se mantiene a la presión de reacción y a una temperatura de 150 °C mediante una manta calefactora. A continuación, siguiendo la línea en el sentido del flujo, se encuentra la válvula neumática de regulación de presión Badger-Meter y una línea que conecta el sistema de reacción con un cromatógrafo de gases. Esta línea también se mantiene calefactada a 150 °C con la intención de evitar la condensación de cualquier producto. En cuanto a la segunda trampa, esta es un depósito situado justo después de la válvula de control de presión y que por tanto se encuentra a presión atmosférica. Esta trampa se enfría con un baño de hielo y sirve para recoger posibles productos líquidos que no se hayan recogido en la primera trampa. De esta manera evitamos la presencia de hidrocarburos líquidos antes del análisis de los productos de reacción en línea por cromatografía gaseosa.

Finalmente, en cuanto a la zona de análisis, mediante las válvulas 1 y 2 se conecta el sistema de reacción en línea con el cromatógrafo gases para analizar los productos no condensados (válvula 1 abierta y válvula 2 cerrada). Cuando los gases no están siendo analizados pasan por otra línea que los dirige al venteo (válvula 1 cerrada y válvula 2 abierta). Por último, cabe destacar que por razones de seguridad todo el sistema de reacción se encuentra en el interior de un armario provisto con un potente sistema de extracción.

3.4.2. Ensayos preliminares para el diagnóstico de resistencias difusionales

Todos los procesos catalíticos heterogéneos involucran fenómenos de transporte, referidos a la transferencia de calor y materia, junto con las reacciones química. Sin

embargo, para que la adquisición de datos experimentales sea adecuada, se deben encontrar unas condiciones en las que la reacción química no esté dominada por dichos fenómenos. Para ello, se verificó que los ensayos catalíticos llevados a cabo a alta presión cumplieran los siguientes requisitos [35].

- Isotermicidad
- Idealidad de flujo
- Ausencia de restricciones difusionales en la interfase e interfase

3.4.2.1. Isotermicidad

El diseño experimental debe permitir mantener constante la temperatura del lecho catalítico a lo largo de toda su longitud. Los métodos experimentales para reducir los gradientes térmicos, radiales y axiales, son fundamentalmente la disminución del diámetro del reactor (D) y la dilución de la alimentación y del catalizador con un inerte [35]. En los experimentos llevados a cabo en la presente tesis la isotermicidad en el lecho catalítico se aseguró mediante:

- La utilización de un sistema de control de temperaturas específico (descrito en el apartado 3.4.1).
- La dilución del catalizador con partículas sólidas de un inerte (carburo de silicio) con un tamaño de partícula similar al del catalizador peletizado.
- La dilución de la alimentación de etileno con argón (utilizado como patrón interno para los análisis cromatográficos).

3.4.2.2. Idealidad de flujo

Para mantener una distribución homogénea de los flujos a lo largo del lecho catalítico la pérdida de carga debe ser constante. Para asegurar idealidad de flujo en los reactores de flujo de pistón se deben cumplir las siguientes condiciones en cuanto al diseño geométrico del reactor y la conformación estructural del lecho catalítico [35]:

- El diámetro del reactor (D) debe ser al menos 10 veces superior al diámetro de la partícula catalítica (dp). En la presente tesis, el reactor empleado tiene un diámetro de 10 mm y las partículas de catalizador un tamaño de pellet de 0.25-0.42 mm.

$$D/dp \geq 10 \rightarrow D/dp = 10/0.42 = 23.8$$

- Para sistemas gas-sólido la longitud del lecho catalítico (L) debe ser al menos 50 veces mayor al diámetro de la partícula. Por lo tanto, teniendo en cuenta un volumen de lecho catalítico de 6.5 cm^3 , se calculó la longitud del lecho haciendo uso de la fórmula para el volumen de un cilindro ($H=V/\pi \cdot r^2$) donde r es el radio del reactor (0.5 cm).

$$L/dp \geq 50 \rightarrow L = V/(\pi \cdot r^2) = 6.5/(3.14 \cdot 0.5^2) = 8.28\text{cm}$$

$$L/dp = 8.28/0.042 = 197$$

Por tanto, el diseño experimental cumple las dos condiciones necesarias para asegurar la idealidad de flujo.

3.4.2.3. Resistencias difusionales

Cuando se llevan a cabo reacciones catalíticas heterogéneas la velocidad global de la reacción puede verse demorada por los procesos de transferencia de masa. Bajo control difusional, la migración de los reactivos y productos dentro y fuera de la partícula catalítica será más lenta, disminuyendo por tanto la efectividad de gran parte de la superficie catalíticamente activa.

En este sentido, puede considerarse que las reacciones catalíticas en sistemas gas-sólido transcurren en una serie de etapas que se dan de forma consecutiva. Estas etapas son:

1. Difusión de los reactivos desde la fase gas hasta la superficie externa de las partículas porosas de catalizador (difusión extra-partícula).
2. Difusión de los reactivos desde la superficie externa del catalizador hasta los centros activos localizados en el interior de los poros (difusión intra-partícula).
3. Adsorción del reactivo sobre el centro activo.
4. Reacción catalítica en el centro activo y formación de productos.
5. Desorción de los productos de reacción del centro activo.
6. Difusión de los productos de reacción desde el interior de los poros hasta la superficie externa del catalizador (difusión intra-partícula).
7. Difusión de los productos desde la superficie externa del catalizador hasta la fase gas externa (difusión extra-partícula).

La investigación de las propiedades específicas de los centros activos requiere que las etapas físicas de difusión (etapas 1, 2, 6 y 7) sean más rápidas que cualquiera de las etapas químicas (etapas 3, 4 y 5). De modo que, para evitar que la velocidad de la reacción esté controlada por fenómenos de difusión se deben minimizar las restricciones al transporte de materia tanto en la película gaseosa que rodea la superficie externa de las partículas de catalizador (gradientes extra-partícula) como en el interior de los poros de la partícula (gradientes intra-partícula). Para verificar la ausencia de dichos gradientes en la reacción de oligomerización de etileno, deben llevarse a cabo una serie de experimentos, que se detallan en los siguientes apartados, a la temperatura de reacción más elevada que se vaya a utilizar, puesto que en caso de existir limitaciones al transporte de materia estas serán más relevantes a las temperaturas más elevadas.

3.4.2.3.1. Difusión extra-partícula

En ausencia de limitaciones al transporte de extra-partícula, la conversión a cualquier velocidad espacial debe ser independiente de la velocidad lineal de paso de la corriente de alimentación a través del lecho catalítico. Por lo tanto, un procedimiento experimental comúnmente empleado para verificar la ausencia o no de control difusional externo, consiste en realizar diferentes tests catalíticos modificando la cantidad de catalizador y el flujo de reactivo, manteniendo constante la velocidad espacial [35]. Si el proceso está limitado por la difusión externa, conllevará un aumento de la conversión de reactivo al aumentar el caudal de alimentación a través del lecho catalítico. Como es de esperar, de acuerdo con la movilidad de las moléculas, la resistencia a la transferencia de materia se acentúa al emplear flujos bajos y altas presiones.

Por ende, para verificar en la presente tesis cuál es el rango de caudales del reactivo etileno que permitan llevar a cabo la reacción de oligomerización en ausencia de gradientes de concentración en la interfase se realizaron tres ensayos catalíticos a alta presión (con el catalizador Ni5-Beta) variando el caudal de etileno (60, 30 y 15 ml/min) y el peso de catalizador (2, 1 y 0.5 g, respectivamente), manteniendo así una velocidad espacial constante de 2.1 h^{-1} .

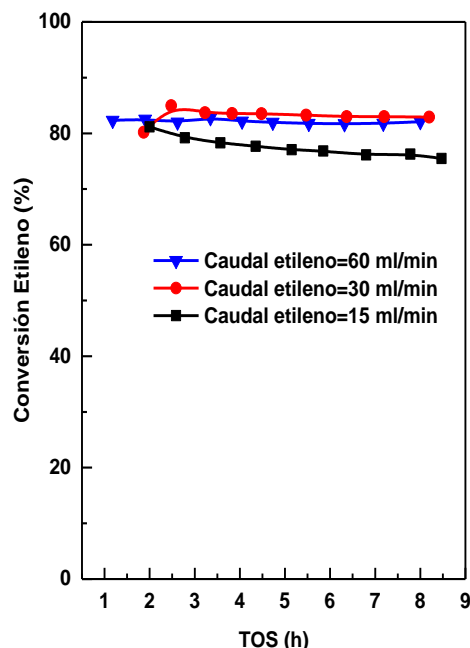


Figura 3.14. Conversión de etileno (%) frente a TOS (h) (acrónimo de *time on stream*) para el catalizador Ni5-Beta a diferentes caudales de etileno. Condiciones de reacción: $T=200^{\circ}\text{C}$; $\text{WHSV}=2.1\text{h}^{-1}$, $P_T=35\text{ bar}$, $P_{\text{etileno}}=26\text{ bar}$.

Como puede observarse en la Figura 3.14, tan solo se aprecian limitaciones por difusión externa a 200°C cuando se emplean caudales de etileno por debajo de 30 ml/min . En consecuencia, todos los experimentos catalíticos en la presente tesis se llevaron a cabo utilizando un flujo de etileno igual o superior a 30 ml/min .

3.4.2.3.2. Difusión intra-partícula

Para evitar que la reacción global esté controlada por la difusión en el interior de los poros del catalizador, el tamaño de partícula debe ser disminuido lo máximo posible. Un test diagnóstico útil para verificar si el proceso está controlado o no por la difusión interna, consiste en determinar la conversión en función del tamaño de partícula (*pellet*) del catalizador mientras se mantienen constantes el resto de las condiciones de operación (temperatura, tiempo de contacto y presión) [35]. Si la conversión aumenta al disminuir el tamaño de partícula, es indicativo de que la cinética del proceso está limitada por transferencia de materia en la intrafase. Por lo tanto, para llevar a cabo un estudio preliminar de la influencia de la difusión interna en la reacción catalítica de oligomerización de etileno, se realizaron dos experimentos con el catalizador Ni5-Beta empleando diferentes rangos de tamaño de pellet, $0.25\text{-}0.42\text{ mm}$ y de $0.42\text{-}0.60\text{ mm}$, respectivamente.

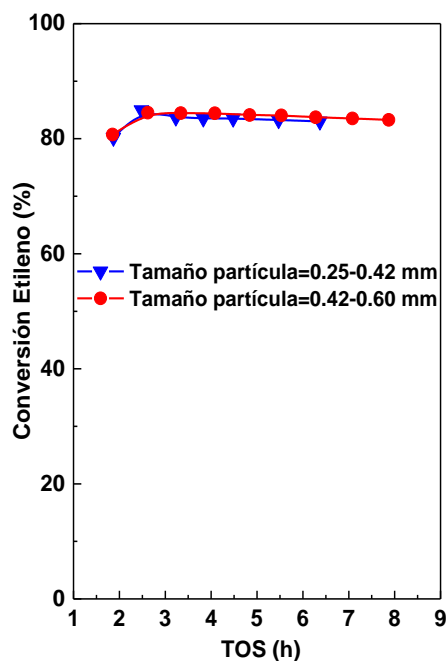


Figura 3.15. Conversión de etileno (%) frente al tiempo de reacción (h) para el catalizador 5Ni-Beta con distinto tamaño de pellet. Condiciones de reacción: $T=200^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=2.1\text{ h}^{-1}$, $P_{\text{T}}=35\text{ bar}$, $P_{\text{etileno}}=26\text{ bar}$.

Como muestra la Figura 3.15, se descarta un control cinético por etapas de difusión intra-partícula en el intervalo de tamaño de pellet de 0.25-0.60 mm. En base a estos resultados, se seleccionó un rango de tamaño de 0.25-0.42 mm para llevar a cabo los experimentos catalíticos de oligomerización de etileno.

3.4.3. Procedimiento experimental de los ensayos catalíticos

3.4.3.1. Carga del reactor

Antes de cargar el catalizador en el reactor éste debe ser pastillado y tamizado a un tamaño de partícula adecuado. Este tamaño de partícula es aquel que no produce control por difusión interna, es decir, el tamaño de partícula para el cual la velocidad global del proceso no está controlada por la transferencia de materia en el interior de la partícula del catalizador. En los estudios preliminares que se muestran en la sección 3.4.2.3.2, se determinó que un tamaño de partícula entre 0.25 y 0.42 mm era adecuado para evitar limitaciones intra-partícula a la transferencia de materia.

Por tanto, el catalizador se tamiza a un tamaño de partícula de 0.25-0.42 mm y se diluye en un inerte como SiC (tamizado a un tamaño superior al catalizador, entre 0.6 - 0.85 mm), para mejorar la conductividad térmica y evitar la posible formación de gradientes de temperatura en el seno del lecho catalítico. La masa de catalizador

utilizada en cada experimento generalmente variará entre 1.0 ± 0.5 g, dependiendo de la velocidad espacial requerida (ver ec. 3.12). Antes de cargar, se coloca sobre la rejilla del reactor una capa de lana de cuarzo compactada a un 1 cm de espesor. A continuación, se carga sobre la lana de cuarzo una mezcla homogénea del catalizador pastillado y el SiC para obtener un volumen lecho constante de 6.5 cm^3 .

Tras la carga del catalizador en el reactor, se comprueba la ausencia de fugas en el sistema. En primer lugar, se cierra el sistema y las válvulas todo-nada 1, 2, 3, 4 y 5 (ver válvulas en el esquema de la Figura 3.13). Después se aumenta la presión con N_2 , unos 10 bares por encima de la presión que se utilizará en reacción. Una vez alcanzada la presión deseada se cierra el flujo de N_2 y se mantiene el sistema en estas condiciones durante al menos 30 minutos. Si pasado este tiempo la presión del sistema no desciende es indicativo de la ausencia de fugas.

3.4.3.2. Tratamientos de activación

Tras verificar la estanqueidad del equipo, se inicia un tratamiento in situ de activación del catalizador. El pretratamiento se realiza a presión atmosférica con un flujo de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ de N_2 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 horas (rampa de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

3.4.3.3. Ensayo catalítico

Después de finalizar el pretratamiento, se disminuye la temperatura hasta la temperatura de reacción y se presuriza el sistema con N_2 hasta alcanzar la presión de reacción. Generalmente, estos ensayos catalíticos se llevaron a cabo a una temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$, presión total (P_T) de 35 bar, presión parcial (P_{et}) de 26 bar y velocidad espacial WHSV (es el acrónimo en inglés para *Weight Hourly Space Velocity*) en el rango de 1.4 a 15 h^{-1} . En determinados experimentos, en los que el objetivo era optimizar las condiciones experimentales para maximizar la productividad a oligómeros líquidos en condiciones de estabilidad catalítica, se varió más el rango en las siguientes condiciones de operación: $T = 50\text{--}230 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T = 8\text{--}35$ bar, $P_{\text{et}} = 7\text{--}26$ bar, y $\text{WHSV} = 1.4\text{--}15 \text{ h}^{-1}$.

Una vez estabilizada la presión y la temperatura requerida en el experimento, se inicia la alimentación ajustando los flujos de etileno y argón que se mantuvieron fluyendo durante un período de reacción de aprox. 8-10 h. El flujo de etileno debe ser el adecuado para que se cumpla la velocidad espacial deseada en cada experimento. La

velocidad espacial del gas (WHSV en h^{-1}) se calculó para un determinado flujo volumétrico de etileno (ml/min) y una determinada masa de catalizador (g) según la ec. 3.12. Además, a partir de experimentos preliminares, detallados en la sección 3.4.2.3.1, se aseguró que el caudal de etileno utilizado no producía control de la velocidad de reacción por difusión inter-partícula.

$$\text{WHSV} \left(\frac{\text{g}_{\text{Et}}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}} \right) = Q \cdot \frac{1 \text{ mol}_{\text{Et}}}{24400 \text{ ml}_{\text{Et}}} \cdot \frac{28 \text{ g}_{\text{Et}}}{1 \text{ mol}_{\text{Et}}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1}{X_{\text{gcat}}} \quad (\text{ec. 3.12})$$

donde,

- Q es el flujo volumétrico de etileno en ml/min .
- X son los g de catalizador empleado.

Para seguir la evolución del proceso catalítico con el tiempo de reacción, aproximadamente cada 40 min, se desvía la corriente de productos no condensados que salen del sistema catalítico hacia el cromatógrafo de gases (GC) para realizar los análisis en línea (*on-line*). Hay que tener en cuenta que dado que inicialmente el reactor se ha presurizado con N_2 , el primer análisis representativo no se puede alcanzar hasta pasados aproximadamente 60 min del inicio de la reacción, sobre todo cuando se opera a baja velocidad espacial dado que se requerirá más tiempo para desplazar el N_2 .

En cuanto a los productos líquidos condensados en las trampas 1 y 2, estos se recogen al finalizar la reacción. Una vez extraídos y pesados, los productos líquidos de cada trampa se almacenan por separado en viales sellados y bajo refrigeración para ser analizados a posteriori *off-line* inyectándolos manualmente en el inyector del canal FID del mismo cromatógrafo de gases utilizado en la reacción de oligomerización. Finalmente, en determinados casos estos productos líquidos olefínicos se sometieron a una etapa de hidrogenación para determinar el grado de ramificación y la distribución de los isómeros (relación iso/(iso+n)) de los alcanos en el rango $\text{C}_6\text{-C}_{10}$. Para ello, se empleó un reactor discontinuo a una temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 30 bar, utilizando un catalizador de Pd sobre carbón activado (10% en peso de Pd, Fluka) previamente reducido a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h en flujo de H_2 . A continuación, el producto hidrogenado se analizó de nuevo *off-line* en el mismo cromatógrafo de gases.

3.4.3.4. Análisis de la actividad catalítica y los productos de reacción

El análisis de la actividad catalítica y la identificación y cuantificación de los productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases (GC). La cromatografía de

gases es un método físico de separación empleado para determinar la composición de una mezcla de sustancias volátiles. En términos muy generales, el fundamento de esta técnica se basa en la volatilización de la muestra y su elución a través de una columna cromatográfica por el flujo de un gas portador inerte (fase móvil). La muestra es transportada por la fase móvil a través de la columna, que contiene la fase estacionaria, donde tiene lugar la separación de los diferentes analitos en función de su afinidad o distribución entre las dos fases. El tiempo que tarda cada analito en atravesar la columna cromatográfica y alcanzar el detector, produciendo un pico cromatográfico, se denomina tiempo de retención.

En la presente tesis se utilizó un cromatógrafo de gases Bruker 450. Este aparato está equipado con dos columnas empaquetadas (una Porapak Hayesep Q y una tamiz molecular 13 X) conectadas a un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*) y una columna capilar (BR-1 FS, 50 m x 0.25 mm x 0.5 μ m) conectada a un detector de ionización en llama (FID, *Flame Ionization Detector*).

El análisis cuantitativo en GC se basa en que la masa o concentración de un determinado compuesto es proporcional al área encerrada bajo su correspondiente pico cromatográfico. Pero, se debe tener en cuenta que dicha proporcionalidad no es la misma para todos los componentes en la muestra. Por ello, deben realizarse correcciones a las áreas de los picos cromatográficos para poder comparar las distintas áreas entre sí empleando factores de respuesta (FR). Los FR dependerán del compuesto y del tipo de detector y se pueden obtener experimentalmente.

Para la cuantificación se utilizó la detección de argón (Ar) que fue empleado como patrón interno puesto que es un inerte. El C₂H₄ y Ar fueron separados y cuantificados en el canal TCD, mientras que en el canal FID se analizó la composición de la mezcla de productos obtenidos, siendo estos hidrocarburos comprendidos en el rango C₂-C₂₀. En cuanto al análisis cualitativo, la identificación de los productos se hizo en base a los tiempos de retención de los picos cromatográficos a través de su comparación directa con los tiempos de retención obtenidos de patrones líquidos comerciales (proveídos por Supelco Park, Aldrich) y/o de compuestos puros inyectados en el GC bajo las mismas condiciones de operación.

En la Figuras 3.16 y 3.17 se presentan ejemplos de cromatogramas representativos obtenidos mediante los canales TCD y FID, respectivamente.

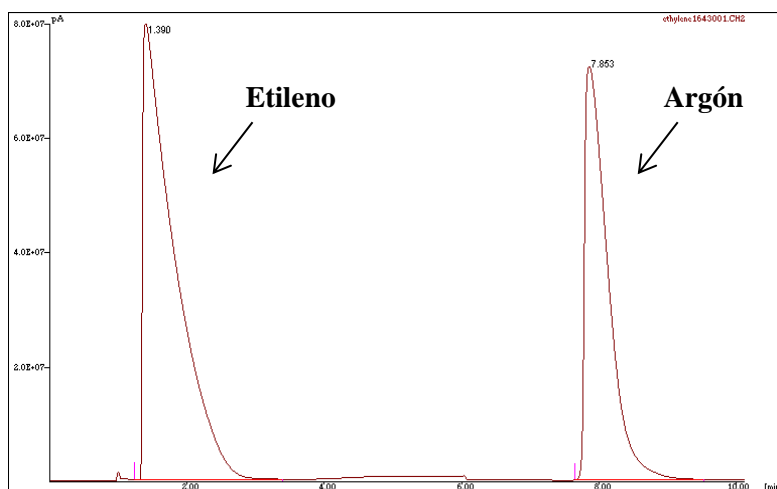


Figura 3.16. Cromatograma típico del análisis del reactivo (etileno) y el patrón interno (argón) separados e identificados mediante el sistema de columnas empaquetadas y cuantificados con el detector TCD.

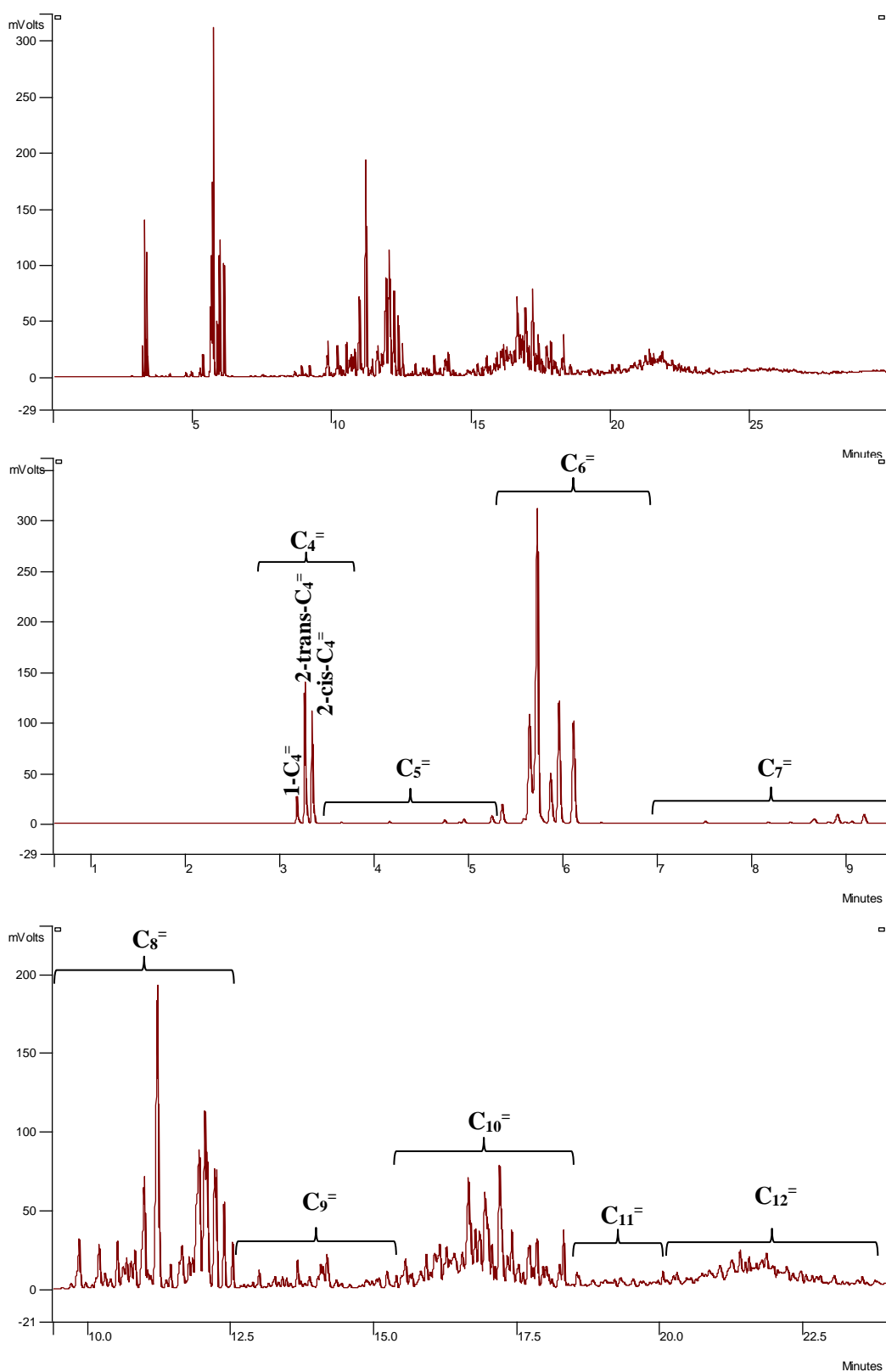


Figura 3.17. Cromatograma típico del análisis de los productos de reacción separados en la columna capilar y cuantificados en el detector FID.

A continuación, se explica en detalle los cálculos y parámetros de reacción utilizados para determinar la conversión de etileno, la selectividad a los diferentes productos de reacción, la productividad a oligómeros líquidos y los balances de materia.

a) Cálculo del factor de respuesta molar del etileno respecto del argón en el TCD

En primer lugar, antes de cada reacción se realizó un análisis de la corriente de alimentación Et/Ar en el canal del TCD y se calculó experimentalmente el factor de respuesta cromatográfico molar del etileno respecto del argón ($FR_{Et/Ar}$) para el detector TCD a partir de la ec. 3.13.

$$FR_{Et/Ar} = \frac{A_{Et}/W_{Et}}{A_{Ar}/W_{Ar}} \quad (ec. 3.13)$$

donde,

- A_{Et} y A_{Ar} es el área integrada del pico de etileno y argón en la corriente de alimentación, respectivamente.
- W_{Et} y W_{Ar} es la caudal molar de etileno y argón introducido en la corriente de alimentación.

b) Cálculo de la conversión de etileno (%)

La conversión de etileno (X_{Et}) se calculó a partir de la relación entre las áreas cromatográficas de etileno y el patrón interno argón (A_{Et}/A_{Ar}) obtenidas del análisis TCD a la entrada del reactor (es decir, el análisis de los gases de alimentación) y a la salida del reactor durante el ensayo catalítico, de acuerdo con la ec. 3.14.

$$X_{Et} (\%) = \frac{\left(\frac{A_{Et}}{A_{Ar}}\right)_{TCD}^{entrada} - \left(\frac{A_{Et}}{A_{Ar}}\right)_{TCD}^{salida}}{\left(\frac{A_{Et}}{A_{Ar}}\right)_{TCD}^{entrada}} \cdot 100 \quad (ec. 3.14)$$

c) Cálculo del caudal molar del etileno a la salida del reactor (mol/min)

El etileno detectado en el TCD a la salida del reactor corresponde al etileno no reaccionado y su flujo molar (W_{Et}^{salida}) se calculó tomando como referencia el caudal molar del patrón interno introducido en la alimentación ($W_{Ar}^{entrada}$), el cociente de las áreas cromatográficas del etileno y argón obtenidas en el TCD en la corriente de salida del reactor (A_{Et}/A_{Ar}), y el factor de respuesta molar del etileno respecto al patrón interno ($FR_{Et/Ar}$), tal como indica la ec. 3.15.

$$W_{Et}^{salida} \text{ (mol/min)} = \left[\frac{A_{Et}/A_{Ar}}{FR_{Et/Ar}} \right]_{TCD} \cdot W_{Ar}^{entrada} \quad (\text{ec. 3.15})$$

d) Cálculo del caudal molar de los productos a la salida del reactor (mol/min)

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo con los picos cromatográficos obtenidos en el canal del FID realizando una combinación de los datos del TCD y FID. Para poder calcular los caudales de los productos detectados en el FID, es necesario poder comparar con alguna señal que también se observe en el TCD. Por ello, se consideró que el área cromatográfica del pico del C₂H₄ obtenida en el FID es debida al caudal molar del etileno que abandona el reactor durante el ensayo catalítico calculado en el canal TCD (ec. 3.15 anterior).

Así pues, el flujo molar de un producto “i” detectados en el FID (W_i^{salida}) se calculó utilizando como base este caudal molar de etileno en la corriente de salida determinado en el TCD (W_{Et}^{salida}), el cociente entre las áreas cromatográficas del compuesto “i” y de etileno, obtenidas en el FID, en la corriente de salida, los correspondientes pesos moleculares (PM) y el factor de respuesta cromatográfico másico del producto “i” respecto al etileno. Dado que el factor de respuesta en el canal FID de un hidrocarburo no oxigenado relativo al etileno es muy próximo a la unidad ($FR_{i/Et} \approx 1$) se consideró 1 en todos los casos.

$$W_i^{salida} \text{ (mol/min)} = \left[\frac{A_i/A_{Et}}{FR_{i/Et}} \right]_{FID} \cdot \frac{PM_{Et}}{PM_i} \cdot W_{Et}^{salida} \quad (\text{ec. 3.16})$$

En este punto se tuvo en cuenta si durante la reacción de oligomerización se acumularon productos líquidos en las trampas a la salida del reactor. Cuando se recogieron productos líquidos, estos se pesaron y analizaron off-line (ver sección 3.4.3.3), y se convierten en moles de cada producto “i” promediando la masa total de los líquidos recogidos por la fracción de área cromatográfica correspondiente al producto en cuestión. A continuación, se calculó el flujo molar (mol/min) de cada producto líquido “i” teniendo en cuenta el tiempo empleado para acumular los productos líquidos en las trampas. Estos datos *off-line* se incorporaron al análisis *in-line* sumándolos al correspondiente caudal molar de cada producto gaseoso “i” formado durante el periodo

del experimento en el que se acumularon líquidos. Así, el caudal molar total de cada producto “i” (gas + líquido) a lo largo de todo el experimental se obtuvo combinando los análisis *in-line* y *off-line*.

e) Cálculo de la selectividad de cada producto (% en peso)

Una vez determinados los caudales molares totales de los compuestos detectados por el FID, se pudo estudiar la distribución de los productos de reacción. Para ello se calculó la selectividad a cada producto “i” (S_i) en porcentaje en peso (wt %) de acuerdo con la siguiente ecuación 3.17, dividiendo la cantidad de producto “i” (en flujo másico, g/min) entre la cantidad total de todos los productos obtenidos excluyendo el etileno no reaccionado.

$$S_i(\text{wt}\%) = \frac{W_i^{\text{salida}} \cdot PM_i}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \text{etileno}}}^n W_i^{\text{salida}} \cdot PM_i} \cdot 100 \quad (\text{ec. 3.17})$$

f) Cálculo de la productividad a oligómeros líquidos (C_{5+})

La productividad a oligómeros líquidos ($P_{C_{5+}}$) se determinó en función de la cantidad de productos con más de cuatro átomos de carbono por unidad de masa de catalizador y tiempo. En la presente tesis, la productividad se calculó en unidades de $\text{mmol}_{C_{5+}} \cdot (\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$ a partir del caudal molar (mol/min) de los productos C_{5+} y dividiendo por los gramos de catalizador (X_{gcat}) tal como se detalla en la ecuación 3.18.

$$P_{C_{5+}} \left(\frac{\text{mmol}_{C_{5+}}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) = \sum_{i=5}^n W_i^{\text{salida}} \cdot \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} \cdot \frac{1}{X_{\text{gcat}}} \cdot \frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} \cdot \frac{1\text{min}}{60\text{seg}} \quad (\text{ec. 3.18})$$

g) Cálculo del balance de materia (%)

Por último, en cada análisis se comprobó el balance de materia, dado que en ausencia de fugas y habiéndose identificados todos los productos, este debería cumplirse al 100 %. Se utilizó un balance molar de carbono (B.C) teniendo en cuenta los caudales molares y el número de átomos de carbono que tiene cada producto i ($N(C)_i$) que abandonan el reactor durante el ensayo catalítico (incluyendo el etileno no convertido), con respecto al caudal molar de etileno introducido en la corriente de alimentación y el número de carbonos del etileno ($N(C)_{\text{Et}} = 2$), de acuerdo con la ecuación 3.19. Durante el estado pseudo-estacionario de los experimentos de oligomerización de etileno los balances de carbono fueron en todos los casos de 100 ± 5 %.

$$\text{B.C. (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n W_i^{\text{salida}} \cdot N(C)_i}{W_{\text{Et}}^{\text{entrada}} \cdot N(C)_{\text{Et}}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 3.19})$$

3.5. Ensayos catalíticos a presión atmosférica

3.5.1. Sistema de reacción

La reacción de oligomerización de etileno bajo condiciones de presión atmosférica se llevó a cabo con el objetivo de obtener una elevada resolución temporal y trabajar en condiciones de conversión diferencial. Partiendo de estas premisas, este sistema de reacción y el procedimiento experimental, aunque es muy similar al descrito para los experimentos a presión (por lo que no entraré tanto en detalle), en este caso a presión atmosférica no se precisa de la recogida y análisis de productos líquidos. Las condiciones de reacción empleadas para obtener niveles de conversión diferencial hacen que contribución de la hetero-oligomerización en los centros ácidos sea irrisoria y por tanto todos los productos obtenidos son gaseosos.

El sistema de alimentación es análogo al anterior (apartado 3.4.1) donde la corriente de gases se suministra mediante cilindros presurizados empleado caudalímetros másicos (N_2 , A_r y etileno) previamente calibrados.



Figura 3.18. Fotografía de la zona de reacción del montaje experimental para los ensayos catalíticos a presión atmosférica.

La zona de reacción se divide también en dos partes, el reactor y la línea de by-pass. Aunque en este caso, ambas partes están conectadas mediante válvulas de tres vías

independientes al sistema de alimentación (Figura 3.18). Dado que la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica no fue necesario emplear un reactor de acero. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor continuo de vidrio de lecho fijo de bajo volumen muerto (diámetro interno de 1 cm). El reactor contiene un plato de fritas porosas en la parte central del mismo sobre la cual se deposita el lecho catalítico con un volumen constante de 1 cm³. Además, para minimizar todavía más el volumen muerto, garantizando así un tiempo de respuesta muy bajo, se emplearon conducciones muy estrechas con un diámetro externo de tubería de 1/16". Todas las líneas están calefactadas mediante una manta térmica a 150 °C con el fin de evitar una posible condensación de los productos en las líneas del sistema. El reactor se coloca en el interior de un horno cilíndrico y el control de temperatura se realiza electrónicamente mediante un termopar incrustado dentro de la propia pared del reactor y cuyo extremo se sitúa al lado del lecho catalítico. La línea de by-pass se emplea para preparar la mezcla de los reactivos (etileno y argón) mientras que en el reactor se está llevando a cabo simultáneamente el tratamiento de activación con N₂. Así una vez finalizado el pretratamiento, se cierra la válvula 1 y la válvula 2 se gira para desviar la mezcla de los gases reactantes del by-pass al reactor.

En cuanto a la zona de análisis, el reactor se acopló en línea a un espectrómetro de masas (MS) a través de un capilar calefactado. Además, en paralelo a los análisis en línea de MS, también se analizó la corriente de reacción extrayendo muestras a través de un septum situado en la línea previa a la entrada al MS e inyectándolas manualmente (off-line) en el mismo cromatógrafo de gases empleado en los experimentos catalíticos a presión.

3.5.2. Procedimiento experimental de los ensayos catalíticos a presión atmosférica

3.5.2.1. Carga del reactor

Generalmente, el reactor se carga con 96 mg de catalizador con un tamaño de pellet de 0.25-0.42 mm diluido con partículas de CSi (0.6-0.85 mm) para obtener un volumen de lecho constante de 1 cm³ que se deposita sobre la fritas porosas del reactor de vidrio. Tras efectuar la carga, se coloca el termopar, se introduce el reactor en el interior del horno y se conecta al sistema de reacción. A continuación, se comprueba la estanqueidad del sistema durante 30 min con N₂ a una presión superior a la de trabajo (5 bar).

3.5.2.2. Tratamientos de activación

Antes de los experimentos catalíticos, los catalizadores se pretrataron in situ en flujo de N₂ (50 cm³/min) a presión atmosférica y 300 °C durante 3 h.

3.5.2.3. Ensayo catalítico

Tras el tratamiento de activación del catalizador, el reactor se enfría a la temperatura de reacción bajo flujo de N₂. Todos los ensayos catalíticos a presión atmosférica se llevaron a cabo a la temperatura de reacción de 120 °C, presión parcial de etileno de 0.95 bar y velocidad espacial WHSV de 33 h⁻¹. Mientras se va enfriando el reactor con N₂, se hace pasar por el by-pass la mezcla de gases de alimentación con una relación molar de 95% en moles de etileno y 5% en moles de Ar (patrón interno). Puesto que en estos experimentos las condiciones experimentales son constantes, también lo fue el flujo empleado en la corriente de alimentación (46 ml/min de etileno y 2.5 ml/min de argón). Una vez alcanzada la temperatura en el reactor y una relación constante C₂H₄/Ar por el by-pass, se cierra la válvula 1 para cortar el flujo de N₂ y al mismo tiempo se gira la válvula 2 para desviar la mezcla de los gases reactantes C₂H₄/Ar del by-pass al reactor. Esta mezcla de alimentación se mantuvo fluyendo por el reactor durante un período de aproximadamente 2 h.

Dado que el reactor se acopló en línea a un espectrómetro de masas, se pudo llevar a cabo un seguimiento continuo de la evolución de los productos de reacción en función del tiempo. Además, en paralelo al análisis MS, justo al comienzo de la reacción y después, aproximadamente cada 20 min, se extrajeron muestras representativas de los productos de reacción, con una microjeringa de gases a través de un septum, y se analizaron mediante un cromatógrafo de gases externo (*off-line*).

3.5.2.4. Análisis de la actividad catalítica y los productos de reacción

En primer lugar, es importante destacar que la configuración del sistema experimental empleado permitió llevar a cabo estudios catalíticos con una resolución temporal muy elevada. De esta forma, a diferencia de los experimentos convencionales a alta presión, en los experimentos a presión atmosférica se pudo seguir la evolución de la actividad catalítica y los productos de reacción desde los estadios iniciales de la reacción, es decir prácticamente desde tiempo cero. Y es que los análisis realizados justo al comienzo de la reacción catalítica son de suma importancia, ya que permiten

identificar si se da o no la formación de especies activas in situ, lo que se evidenciaría a través de un periodo de inducción.

La monitorización en continuo de los productos de reacción mediante el espectrómetro de masas se realizó de forma cualitativa, debido a que la alta complejidad de las fragmentaciones de masas de cada compuesto dificultó enormemente el análisis cuantitativo de los productos. Por consiguiente, a fin de obtener datos catalíticos cuantitativos, de manera simultánea al MS se analizaron muestras, en tiempos de reacción específicos, en el mismo cromatógrafo de gases empleado en los experimentos a alta presión. Los cálculos llevados a cabo para el análisis cuantitativo en el GC son análogos a aquellos detallados en la sección 3.4.3.4. En cuanto a la utilización con fines cualitativos del espectrómetro de masas, a continuación, se describe brevemente la técnica, el equipo y procedimiento de análisis empleado.



Figura 3.20. Fotografía de espectrómetro de masas Balzers (QMG 220M1, OmniStar™) empleado para los ensayos catalíticos a presión atmosférica.

La espectrometría de masas es una técnica experimental basada en la obtención de iones a partir de los componentes de una muestra en fase gas, y su separación y detección en el espectrómetro en función de su relación entre masa y carga (m/z). Se empleó un espectrómetro de masas cuadrupolar Balzers (QMG 220M1, OmniStar™) que se ejecutó en modo MID (*multi-ion detection mode*) que consiste en una monitorización múltiple de iones. El análisis cualitativo de los productos gaseosos, con un límite de detección inferior a 1 ppm, se llevó a cabo mediante la utilización del Software QUADERA™. Este software permite la monitorización en continuo de masas preseleccionadas y el seguimiento de su evolución en función del tiempo, además del

almacenamiento y procesamiento de datos, y la exportación de los mismos en formato ASCII, para su posterior interpretación en hojas de cálculo.

La selección de los valores m/z empleados para identificar y monitorizar un determinado compuesto durante la adquisición de los espectros de masas en forma analógica, se realizó mediante el análisis previo del patrón de fragmentación m/z de dicho compuesto o por comparación con la información contenida en bibliotecas espectrales (NIST). Estos patrones muestran todas las fragmentaciones de una componente (es decir, muestran un conjunto de picos con valores $m/z \leq$ al del ion molecular) y las intensidades relativas de dichos picos, que bajo las mismas condiciones de operación son siempre fijas. La señal más intensa en el espectro de masas se denominada pico base, y a la altura de este pico se le asigna el valor 100. De esta forma, las intensidades del resto de picos se expresan en porcentajes relativos al pico base. Por otra parte, el pico que aparece con el valor m/z más elevado corresponde a la molécula ionizada sin fragmentar (es decir, al ion molecular) y recibe el nombre de masa patrón. Esta masa patrón nos permite determinar el peso molecular del compuesto analizado. Por consiguiente, para poder identificar las distintas componentes en la mezcla de reacción resulta indispensable encontrar para cada componente un pico espectral a un valor m/z único. Estos valores m/z únicos fueron las masas preseleccionadas para su monitorización en continuo durante los ensayos catalíticos.

	valores m/z										
	26	27	28	29	30	43	55	56	58	69	84
Etileno	55	62	100	5	-	-	-	-	-	-	-
Butenos	10	25	30	15	1	6	50	100	5	-	-
Hexenos	5	35	5	20	3	60	65	100	10	25	30

Tabla 3.4. Fragmentaciones de las masas características (señales m/z) del etileno, buteno y hexeno y las intensidades relativas de pico, tomando el pico m/z más intenso para cada compuesto como 100. Los valores específicos de m/z utilizados para la identificación de estos compuestos durante la adquisición de los espectros MS son aquellos resaltados en negrita.

3.6. Referencias

- [1] A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, J. Catal. 148 (1994) 569-574.
- [2] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Ed. Addison-Wesley Inc (1967).
- [3] W. M. Meier, E. H. Olsen, Atlas of Zeolites Structures Types, Butterworths 2nd edition (1987).
- [4] R. Von Ballmoos, Collection of simulated powder patterns for zeolites, Butterworths (1984).
- [5] H. D. Hitchcock. Powder Diffraction Files, Internacional Center for Diffraction Data (1995).
- [6] P. Scherrer, Göttinger Nachrichten Gesell. 2 (1918) 98-100.
- [7] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [8] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, J. Catal. 3 (1964) 32-37.
- [9] W. D. Harkins, G. Jura, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1366-1373.
- [10] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
- [11] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- [12] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
- [13] M. Kruk, M. Jaroniec, Langmuir 13 (1997) 6267-6273.
- [14] G. Engelhart, Stud. Surf. Sci. Catal. 58 (1991) 285-315.
- [15] A. D. H. Clague, N. C. M. Alma, Analytical NMR, Ed. J. Wiley Sons 1989.
- [16] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, Nature 182 (1958) 1659-1659.
- [17] I. J. Lowe, Phys. Rev. Lett. 2 (1959) 285-287.
- [18] M. J. Duer, Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications, Blackwell Science, Oxford, 2002
- [19] V. I. Bakhmutov, B. G. Shpeizer, A. Clearfield, Magn. Reson. Chem. 45 (2007) 118-122.
- [20] G. Mali, A. Ristic, V. Kaucic, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 10711-10716.
- [21] L. A. Alcaraz, A. Donaire, An. Quim. 102 (2006) 27-33.
- [22] V. I. Bakhmutov, B. G. Shpeizer, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, A. Clearfield, Microporous Mesoporous Mater. 118 (2009) 78-86.
- [23] S. Caldarelli, H. Pizzala, L. Arrighi, F. Ziarelli, G. Busca, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 10569-10575.
- [24] A. Brückner, U. Bentrup, H. Zanthoff, D. Maschmeyer, J. Catal. 266 (2009) 120-128.
- [25] G. Busca, Catal. Today 41 (1998) 191-206.
- [26] C. A. Emeis, J. Catal. 141 (1993) 347-354.
- [27] A. Penkova, S. Dzwigaj, R. Kefirov, K. Hadjiivanov, M. Che, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 8623-8631.
- [28] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772-2777.
- [29] R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. Phys. Chem. 60 (1956) 194-20.

- [30] B. T. Qiao, A. Q. Wang, X. F. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. T. Cui, J. Y. Liu, J. Li, T. Zhang, *Nat. Chem.* 3 (2011) 634-641.
- [31] C. Asokan, L. De Rita, P. Christopher, *Chinese J. Catal.* 38 (2017) 1473-1480.
- [32] R. Linke, D. Curulla, M. J. P. Hopstaken, J. W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.*, 115 (2001) 8209-8216.
- [33] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2412-2426.
- [34] S. Forget, H. Olivier-Bourbigou, D. Delcroix, *ChemCatChem* 9 (2017) 2408-2417.
- [35] C. Perego, S. Peratello, *Catal. Today* 52 (1999) 133-145.

Capítulo 4:

***New bifunctional Ni-H-Beta
catalysts for the heterogeneous
oligomerization of ethylene***

En este capítulo 4 se estudia el primer catalizador estable de Ni sobre un soporte zeolítico empleando una zeolita Beta nanocrystalina que muestra una mesoporosidad relativamente alta y en cierto modo organizada asociada al espacio entre partículas. Se estudió la influencia del contenido de Ni y de su método de incorporación en la actividad catalítica y selectividad a productos con catalizadores preparados tanto por intercambio iónico (1-2.5% en peso de Ni) como por impregnación (1.1- 10 wt% en peso). Además, se investigó la naturaleza del centro activo de Ni mediante espectroscopía FTIR-piridina y FTIR con adsorción de CO a baja temperatura y a temperatura ambiente. Este capítulo se presenta en forma de artículo científico bajo el título:

New bifunctional Ni-H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene

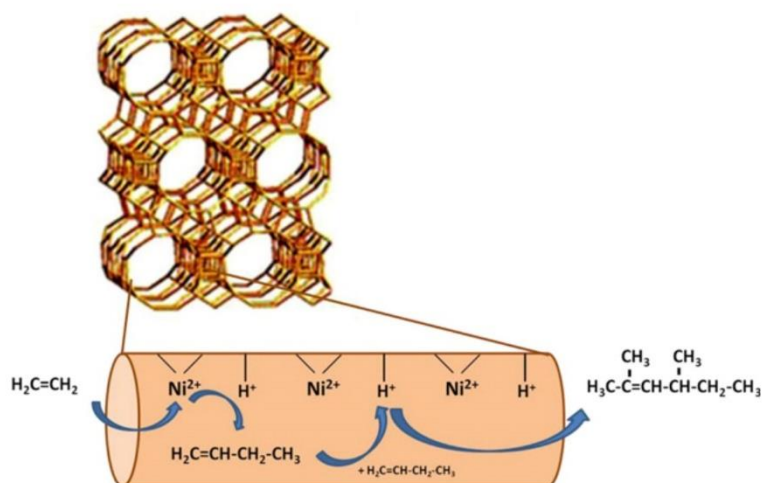
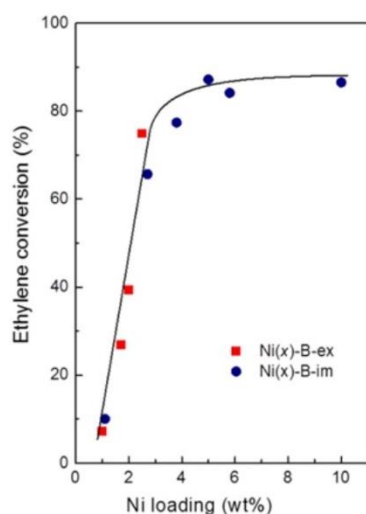
Agustín Martínez, M. A. Arribas, P. Concepción, Sara Moussa

Reproduced with permission from Applied Catalysis A: General 467 (2013) 509-518.

Copyright 2013 Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.021>

Ni-Beta catalysts
(T= 120°C, P= 35 bar, WHSV= 2.1h⁻¹)



Abstract

The development of sustainable active and stable heterogeneous catalysts for the oligomerization of ethylene to replace the unfriendly homogeneous systems based on transition metal complexes currently applied in the industry still remains a challenge. In this work we show that bifunctional catalysts comprised of Ni loaded on nanocrystalline zeolite H-Beta can efficiently catalyze the oligomerization of ethylene with high stability and selectivity to liquid oligomers under mild reaction conditions. Ni-Beta catalysts were prepared starting from a commercial nanocrystalline H-Beta sample with Si/Al ratio of 12 *via* both ionic exchange (1.0-2.5 wt% Ni) and incipient wetness impregnation (1.1-10.0 wt% Ni) using aqueous Ni(NO₃)₂ solutions, followed by air-calcination at 550°C. The Ni-Beta catalysts exhibited no signs of deactivation under the studied conditions (T= 120°C, P_{tot}= 3.5 MPa, P_{C₂H₄}= 2.6 MPa, WHSV= 2.1 h⁻¹, TOS= 0-9 h). The conversion of ethylene increased linearly with increasing Ni loading up to ca. 2.5 wt%, irrespective of the method of Ni incorporation. Then, the conversion leveled off and attained a value of ca. 87% at higher Ni loadings (impregnated series), concurring with the development of large, XRD-visible, NiO crystallites sizing ca. 7-16 nm. Interestingly, the disappearance of Brønsted acid sites upon Ni incorporation increased linearly up to Ni contents of ca. 2.5 wt% and then leveled off, thus paralleling the activity trend. This fact indirectly suggests that Ni²⁺ cations replacing H⁺ in ion exchange positions could be the active sites responsible for the activity of Ni-Beta catalysts. Direct evidence for the nature of the active Ni sites was obtained from low temperature (-20°C) CO adsorption and ethylene-CO co-adsorption experiments followed by FTIR. CO-FTIR results ruled out the participation of Ni⁺ ions and provided support for the assignment of ion exchanged Ni²⁺ species as the likely active sites in Ni-Beta catalysts. Additionally, most active Ni-Beta catalysts displayed a non-Schulz-Flory product distribution with high selectivity to liquid oligomers (≥ 60 wt%) and high degree of branching due to the contribution of the *hetero-oligomerization* pathway involving zeolite Brønsted acid sites.

4.1. Introduction

Linear α -olefins (LAOs) are valuable intermediates in the synthesis of a wide range of industrial and consumer products such as detergents, synthetic lubricants, surfactants, and plasticizer alcohols. Short-chain LAOs (C₄-C₆) are also used as comonomers in the production of linear low-density polyethylene (LLDPE). LAOs are currently produced through the liquid-phase oligomerization of ethylene using homogeneous catalysts comprising a transition metal (e.g. Ni, Co, Cr, Fe, etc.) complex assisted by an alkyl aluminum co-catalyst [1]. The homogeneous phase oligomerization processes suffer from several drawbacks, such as the high sensitivity of the organometallic catalyst to impurities in the feed, the cumbersome separation of the catalyst from the products and the solvent, and the limited catalyst reusability, among others. Supporting the organometallic complex on a high surface area porous solid, such as the ordered mesoporous MCM-41 silica [2], may be regarded as a partial solution to the issue though, in this case, the potential contamination of the product by metal leached to the liquid phase from the supported catalyst has to be considered. It is, thus, clear that the development of alternative true heterogeneous greener catalysts enabling the oligomerization of ethylene at mild conditions is highly desirable though challenging.

Contrarily to the oligomerization of propene and higher alkenes, the initial activation and oligomerization of ethylene can hardly proceed *via* acid catalysis which would involve highly instable primary carbocation intermediates. In this respect, bifunctional solid catalysts comprising *isolated* nickel ions (thus mimicking the structure of the active site in the homogeneous systems) in ion-exchangeable aluminosilicate matrices have been found active in the oligomerization of ethylene at moderate temperatures [3-11]. In these catalysts, Ni cations in ion exchanged positions are presumed to be responsible for the activation of ethylene and its oligomerization into linear odd-numbered C₄₊ α -olefins, typically following a Schulz-Flory distribution, through a coordination-insertion chemistry (so-called *true oligomerization* mechanism) analogous to that reported for the homogeneous catalysts. At this point, it is pertinent to mention that, even though cationic Ni species in exchange positions have been generally postulated as the active sites in this mechanism, the oxidation state of the active Ni sites

still remains controversial. This issue will be analyzed in more detail in section 4.3.3 on the basis of CO-FTIR experiments.

The most commonly studied acid carriers in Ni-based bifunctional ethylene oligomerization catalysts are amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3,4,12], Al-MCM-41 [5,6], and zeolites [7-11]. Thus, besides Ni sites, these catalysts do also typically bear Brønsted-type acidity due to protons associated to tetrahedral AlO_4^- entities whose charge was not compensated by Ni cations. Depending on their amount and strength as well as on the reaction conditions (i.e. temperature), further oligomerization of C_{4+} alkenes into larger alkenes, isomerization, hydrogen transfer, and cracking (β -scission) reactions may also take place to different extents on the Brønsted acid sites. As a result, a complex hydrocarbon mixture comprising both linear and branched as well as even and odd numbered alkenes is produced. The acid-catalyzed route is usually referred to as *hetero-oligomerization* pathway. By properly tuning the properties of the bifunctional catalyst (Ni/ H^+ ratio, number and strength of the Brønsted acid sites, porosity, etc.) and reaction conditions one should be able, *a priori*, to tailor the carbon number distribution and degree of branching of the final product. In this way, a mixture of highly branched $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ alkenes could be selectively produced which, upon a simple hydrogenation step, might be marketed as a high octane gasoline component. This feature endows the heterogeneous ethylene oligomerization process using bifunctional Ni-based catalysts with a higher flexibility regarding the product slate as compared to the traditional homogeneous processes. Microporous Ni-zeolite catalysts are, in principle, well suited to this purpose given the large variety of available pore structures and the possibility to fine tune their acidic properties. However, previous studies using Ni loaded on Y [8,10] and MCM-22 [9] zeolites showed that, even initially active, the catalysts experienced a rapid deactivation with time due to heavy (mostly branched) oligomers formed on strong Brønsted acid sites that remained trapped in the micropores. Introducing mesoporosity in the zeolite should facilitate the diffusion of the bulkier oligomers and should, thus, result in an improved activity and stability during the reaction. In fact, it has been recently reported that catalysts prepared by loading Ni on the pillared MCM-36 zeolite showing both micropores (inside layers) and mesopores (in the interlayer space) deactivated at a lower rate and displayed a higher activity for ethylene oligomerization than their Ni-MCM-22 counterparts lacking the interlayer mesopores [9]. Accordingly, Ni- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3,4] and Ni-Al-MCM-41 [6] catalysts having a

mesoporous structure (more uniform and ordered in MCM-41 materials) were found active and resistant to deactivation in the continuous oligomerization of ethylene. Nevertheless, owing to their high hydrothermal and mechanical robustness, particularly as compared to the mesostructured M41-type aluminosilicates, the development of efficient Ni-zeolite catalysts is still of prime relevance and would probably increase the change for industrial implementation of a heterogeneous ethylene oligomerization process.

In this work, this issue has been addressed by employing a nanocrystalline Beta zeolite which displays a relatively high and somehow organized mesoporosity associated to the interparticle space. It will be shown that novel Ni-Beta catalysts with the appropriate amount of Ni can stably and efficiently convert ethylene into a mixture of highly branched liquid oligomers at mild conditions. Finally, the nature of the active Ni species in Ni-Beta catalysts will be discussed based on *in situ* CO-FTIR experiments.

4.2. Experimental section

4.2.1. Preparation of Ni-Beta catalysts

Two series of Ni-Beta catalysts were prepared starting from a commercial H-Beta zeolite (CP811, Si/Al=12, Zeolyst International). The average crystallite size of this sample was ca. 25 nm, as determined by transmission electron microscopy (TEM, Philips CM-10 microscope, 100 keV), thus confirming its nanocrystalline character. The first series of catalysts comprised four samples with Ni loading in the range of 1.0-2.5 wt% prepared by submitting the original H-Beta sample to up to five consecutive ion exchanges with intermediate drying steps at 100°C. The exchanges were carried out with diluted (0.04M-0.1M) aqueous solutions of Ni(NO₃)₂ at 70°C for 4 hours using a liquid-to-solid ratio of 10 cm³/g. It was seen that increasing the number of ionic exchanges from five to eight did not result in further increases in the Ni loading. After the last exchange, the samples were calcined in flowing air at 550°C for 3 h using a heating rate of 1°C/min. The second series was obtained by incipient wetness impregnation of H-Beta with aqueous solutions containing the required amount of Ni(NO₃)₂ to produce five samples with Ni loadings in the 1.0-10.0 wt% range. The impregnated solids were dried at 100°C and subsequently calcined at 550°C as described before for the ion exchanged series. The ion exchanged and impregnated samples were

denoted, respectively, Ni(*x*)-B-ex and Ni(*x*)-B-im, where *x* stands for the Ni content in the final catalyst as determined by chemical analysis (ICP-OES, *Vide Infra*).

4.2.2. Characterization techniques

The Ni content and bulk Si/Al ratio in the calcined Ni-Beta catalysts were determined by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) in a Varian 715-ES spectrometer after dissolution of the solids in an acid mixture of HNO₃:HF:HCl (1:1:3 volume ratio). X-ray powder diffraction (XRD) data were acquired in a Philips X'Pert diffractometer using monochromatized CuK_α radiation. The average crystallite size of NiO nanoparticles, whenever detected, was estimated by applying the Scherrer's equation to the (220) diffraction line at $2\theta \approx 62.9^\circ$ (*fcc* NiO, JCPDS no. 04-0835), after correction for the instrumental broadening and assuming a shape factor $k = 0.9$. The more intense NiO diffraction peaks at $2\theta \approx 37.3^\circ$ and 43.3° corresponding to the (110) and (200) planes could not be used to this purpose because of significant overlapping with the diffractions associated to the zeolite Beta structure (framework type code BEA according to the International Zeolite Association, IZA).

Textural properties of the samples were derived from the respective N₂ adsorption isotherms measured at -196°C in an ASAP-2000 equipment (Micromeritics). Specific surface areas were calculated following the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method and the micropore volumes determined by applying the *t*-plot approach. Prior to the adsorption measurements, the samples were degassed at 400°C and vacuum overnight.

The acidity of the parent H-Beta zeolite and Ni-Beta catalysts was investigated by FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine in a Nicolet 710 FTIR apparatus. To this purpose, self-supported wafers of 10 mg/cm² were prepared and degassed at 400°C overnight under dynamic vacuum (10⁻⁶ mbar). Then, 1.8·10³ Pa of pyridine were admitted to the IR cell and, after equilibration at room temperature (RT), the sample was degassed at 250°C, the spectrum recorded at RT, and the background spectrum subtracted. The amounts of Brønsted and Lewis acid sites were calculated from the integrated areas of the pyridine bands at ca. 1450 and 1545 cm⁻¹, respectively, using the extinction coefficients reported by Emeis [13].

The nature and oxidation state of surface Ni species in sample Ni(2.5)-B-ex was studied by FTIR spectroscopy of adsorbed CO. The infrared spectra of adsorbed CO

were recorded at -20°C in a Nexus 8700 FTIR spectrometer using a DTGS detector and acquiring at 4 cm^{-1} resolution. For the IR studies, the calcined Ni(2.5)-B-ex sample was pressed into self-supported wafers of ca. 10 mg/cm^2 and introduced in an IR cell allowing *in situ* treatments in controlled atmospheres and temperatures from -176°C to 500°C and connected to a vacuum system with gas dosing facility. Prior to the adsorption measurements the sample was pretreated in the IR cell at 300°C for 1 h in flowing N_2 ($20\text{ cm}^3/\text{min}$). Afterwards, the sample was evacuated at 300°C for 3 h under dynamic vacuum of 10^{-5} mbar, cooled down to -20°C , and CO dosed at increasing pressures (0.1-1.0 mbar). The IR spectrum was then recorded after each dose. An additional experiment was also done as described before but using a CO adsorption temperature of 25°C (room temperature).

In a second set of experiments, the temperature in the cell after the pretreatment of the sample in N_2 at 300°C was lowered to 120°C (the reaction temperature applied in the ethylene oligomerization experiments) under flowing N_2 . Then, the N_2 flow was stopped and a flow of pure ethylene ($5\text{ cm}^3/\text{min}$) was established through the cell and allowed to react with the catalyst at 120°C and 1 bar for 4, 14, and 60 min (in independent experiments). After each reaction time the sample was evacuated at 300°C for 1 h under vacuum of 10^{-5} mbar, cooled down to -20°C , and CO dosed at increasing pressures (0.1-1.0 mbar). The IR spectrum after each dose was acquired. Finally, the interaction of ethylene with different surface Ni species in the N_2 -pretreated Ni(2.5)-B-ex catalyst after *in situ* reaction with pure ethylene at 120°C for 60 min was also studied by ethylene-CO co-adsorption followed by FTIR. In these experiments CO (1 mbar) was first adsorbed at -20°C and the spectrum registered. Then, ethylene (1 mbar) was adsorbed at the same temperature and the spectrum registered again. Afterwards, the stability of the adsorbed species was investigated by submitting the sample to increasing temperatures from -20°C to 12°C . Subsequently, the cell was evacuated at 12°C and 10^{-5} mbar for 30 min, the temperature lowered to -20°C , and 1 mbar of CO adsorbed onto the sample. Then, the IR spectra were collected.

4.2.3. Catalytic experiments

Ethylene oligomerization was carried out in a continuous flow fixed-bed reactor at 120°C , 35 bar total pressure, 26 bar of ethylene (Ar as balance gas), and Weight Hourly Space Velocity (WHSV) of $2.1\text{ g}_{\text{C}_2\text{H}_4}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$. Typically, the reactor was loaded with

1.0±0.1 g of catalyst with a pellet size of 0.2-0.4 mm diluted with CSi particles (0.6-0.8 mm pellet size) so as to obtain a constant bed volume of 6.5 cm³. Prior to the catalytic experiments, the catalysts were pretreated *in situ* in flowing N₂ (50 cm³/min) at atmospheric pressure and 300°C for 16 h. After the catalyst pretreatment the reactor was cooled down to the reaction temperature of 120°C under N₂ flow and the total pressure increased to 35 bar. Then, the N₂ flow was stopped and a gas mixture comprising 74 mol% ethylene and 26 mol% Ar (used as internal standard for GC analyses) was established through the reactor. The catalytic reactions typically lasted 8-10 h. During this period, liquid products formed during the reaction were condensed in two consecutive traps located at the reactor outlet, the first one heated at 150°C and kept at the reaction pressure, and the second one at atmospheric pressure (located after the pressure control valve) and maintained at ca. 0°C. Uncondensed reaction products were regularly analyzed *on-line* in a gas chromatograph (Bruker 450 GC) equipped with a capillary column (BR-1 FS, 50 m x 0.25 mm x 0.50 μm), two packed columns (Hayesep Q, and Molecular Sieve 13 X), and two detectors: a TCD (Thermal Conductivity Detector) and a FID (Flame Ionization Detector). The products condensed in the two traps were collected at the end of the experiments, weighted, and analyzed *off-line* in the same gas chromatograph used for the *on-line* analyses. Carbon mass balances, averaged through the whole experiment by combining the *on-line* and *off-line* GC analyses, fell within the 100±5% range.

The conversion of ethylene at a given time-on-stream (TOS) was calculated from the relative areas of ethylene and Ar (internal standard) at the reactor inlet and outlet obtained in the TCD *on-line* analysis and considering the respective response factors. The carbon number distribution of the oligomers formed (in wt%) was averaged for the whole experiment by combining the results of the *on-line* and *off-line* analyses.

In order to quantify the degree of branching in certain carbon fractions (C₆-C₈), the liquids condensed in the two traps were mixed and fully hydrogenated in a batch reactor so as to produce a mixture of alkanes which allows for an easier identification of the linear and branched isomers by GC. Typically, about 0.5 cm³ of the liquid oligomerization product were hydrogenated at 70°C, and 30 bar using ca. 200 mg of a commercial Pd catalyst supported on activated charcoal (10 wt% Pd, Fluka) previously reduced in flowing H₂ at 180°C for 3 h. The hydrogenated product was then analyzed in

the same gas chromatograph used in the oligomerization reaction. Identification of alkane isomers in selected carbon fractions was done by comparing the retention times with those of commercially available standard hydrocarbon mixtures.

4.3. Results and discussion

4.3.1. Characterization of the catalysts

As expected, the bulk atomic Si/Al ratio in the Ni-Beta catalysts determined by ICP-OES matched that of the starting zeolite (Si/Al=12). The main physicochemical properties of the parent H-Beta zeolite and Ni-Beta catalysts are presented in Table 4.1.

Table 4.1. Physicochemical properties of the parent H-Beta zeolite and Ni-Beta catalysts.

Sample	Ni content (wt%)	BET area (m ² /g)	V _{micro} ^a (cm ³ /g)	Acidity (μmol/g) ^b	
				BAS	LAS
H-Beta	-	608	0.190	160	128
Ni(1.0)-B-ex	1.0	602	0.187	118	108
Ni(1.7)-B-ex	1.7	601	0.186	103	141
Ni(2.0)-B-ex	2.0	610	0.189	93	170
Ni(2.5)-B-ex	2.5	600	0.186	70	179
Ni(1.1)-B-im	1.1	581	0.182	120	124
Ni(2.7)-B-im	2.7	581	0.184	65	144
Ni(3.8)-B-im	3.8	552	0.175	58	185
Ni(5.0)-B-im	5.0	551	0.176	48	163
Ni(5.8)-B-im	5.8	539	0.172	42	147
Ni(10.0)-B-im	10.0	504	0.165	45	139

^a Volume of micropores.

^b BAS and LAS are the amount of Brønsted acid sites and Lewis acid sites, respectively, as determined by FTIR of adsorbed pyridine at a desorption temperature of 250°C.

The Ni content (from ICP-OES) in the ion exchanged Ni(*x*)-B-ex series varied from 1.0 to 2.5 wt% when increasing the number of ionic exchanges from 1 to 5. As intended, the impregnated catalysts contained Ni in amounts ranging from 1.1 to 10.0 wt%. In turn, Ni-Beta catalysts prepared by ionic exchange displayed values for the BET surface area (ca. 600-610 m²/g) and micropore volume (0.19 cm³/g) similar to those of the starting H-Beta, suggesting a high dispersion of the Ni species. By contrast, a decrease in both BET area and micropore volume was noticed for the impregnated

Ni(x)-B-im series. In general, both parameters showed a decreasing trend with increasing Ni loading from 1.1 to 10.0 wt%. This decrease in textural parameters cannot be ascribed to a certain damage of the zeolite structure. Indeed, the crystallinity of the calcined samples relative to that of the original H-Beta (calculated from the area of the most intense BEA X-ray diffraction peak at $2\theta = 22.5^\circ$) remained higher than 96% even for the highly-loaded catalysts. Therefore, it is likely due to both a “dilution effect” and a partial pore blockage caused by NiO crystallites which, as will be shown below, are readily detected by XRD in the impregnated series at Ni contents ≥ 3.8 wt%.

The X-ray diffractograms for the calcined ion-exchanged and impregnated catalysts are shown in Fig. 4.1a and 1b, respectively. For comparison purposes, the XRD of the parent H-Beta sample is also included. The high crystallinity of the zeolite in both Ni(x)-B-ex and Ni(x)-B-im samples becomes evident by comparing their diffraction patterns with that of the parent zeolite. As seen in Fig. 4.1a, the Ni-Beta catalysts prepared by ionic exchange did only display the diffractions corresponding to the crystalline BEA structure, further supporting a high dispersion of the Ni species in the zeolite matrix. By contrast, diffraction peaks at ca. 37.2° , 43.3° , and 62.9° (2θ) corresponding to the (111), (200), and (220) planes of the *fcc* phase of NiO crystallites (JCPDS no. 04-0835) are apparent in the impregnated catalysts with Ni loading ≥ 3.8 wt% (Fig. 4.1b). The estimated average size of the NiO crystallites was about 7, 11, and 16 nm (see Experimental section for details on the calculation) for the catalysts with Ni loadings of 5.0, 5.8, and 10.0 wt%, respectively. It is obvious that such NiO nanoparticles have to be located on the external surface of the zeolite crystallites and may, thus, contribute to the larger relative decrease in BET surface area observed for these samples, as discussed before (Table 4.1). It should be noted that, even for catalysts with Ni loadings below 3.8 wt%, the presence of very small (< 3 nm) XRD-silent NiO nanoparticles cannot be discarded at this point.

The concentrations of Brønsted and Lewis acid sites in the parent H-Beta and Ni-Beta catalysts, as determined by FTIR-pyridine at a desorption temperature of 250°C , are compared in Table 4.1. Expectedly, the amount of Brønsted acid sites (BAS) for the Ni-Beta catalysts was systematically lower (45-120 $\mu\text{mol/g}$) than for the starting H-Beta sample (160 $\mu\text{mol/g}$) regardless the Ni incorporation method used. In turn, the density

of BAS decreased with increasing the Ni content for both the ion-exchanged and impregnated series.

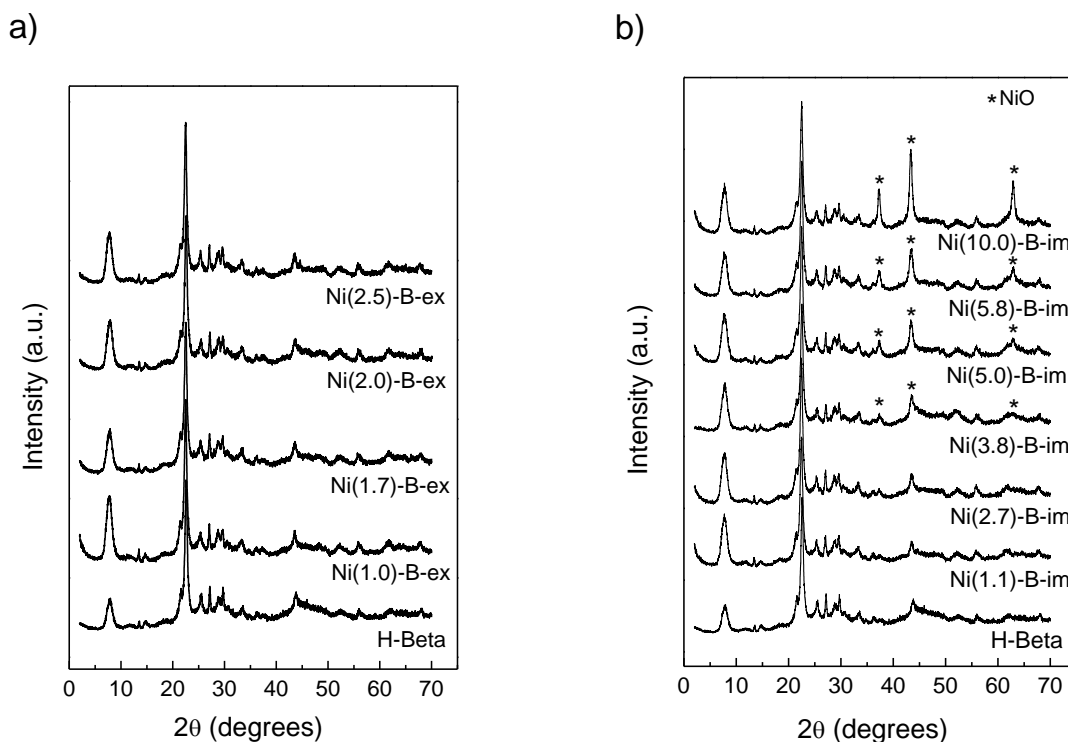


Figure 4.1. X-ray diffraction patterns for the series of Ni-Beta catalysts prepared by (a) ionic exchange, and (b) impregnation. The diffractogram of the parent H-Beta zeolite is also included for comparison purposes.

In principle, the loss in Brønsted acidity should be mostly ascribed to the exchange of protons in bridged-type Si-OH-Al groups in the zeolite framework by Ni^{2+} cations. In order to better discuss the influence of the Ni loading and the method of Ni incorporation on the Brønsted acidity of the Ni-Beta catalysts, the difference in the amount of BAS between the bare H-Beta zeolite and the calcined Ni-Beta catalysts (ΔBAS) has been plotted against the Ni content in Fig. 4.2. It can be seen that, in the range of 0-2.7 wt% Ni (including both series), the amount of BAS lost increases linearly (correlation coefficient of $R^2 = 0.985$) with the Ni loading. This fact strongly suggests that in this range of Ni contents most of the Ni should be occupying cationic exchange positions in the zeolite lattice irrespective of whether the Ni was introduced *via* ionic exchange or impregnation. By contrast, for Ni contents above 2.7 wt% (in this case only the impregnated samples are concerned), the loss in the amount of BAS increases only slightly and reaches a plateau at Ni loadings ≥ 5 wt%. At this point, it is worth recalling

that relatively large NiO particles were clearly detected by XRD in the impregnated Ni-Beta catalysts for Ni contents ≥ 3.8 wt%. It seems, then, that the amount of isolated cationic Ni species occupying exchange positions in the Ni-Beta samples continuously increases with the Ni content until a “saturation” value is attained at ca. 5 wt% Ni, beyond which further incorporation of Ni exclusively results in the formation of NiO nanoparticles.

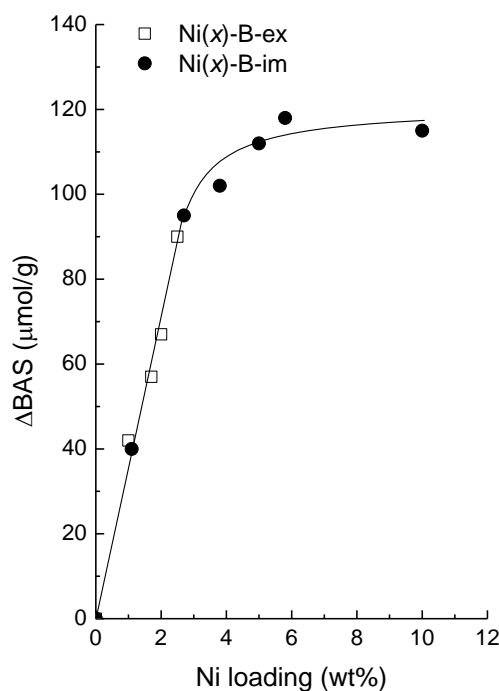


Figure 4.2. Difference in the density of Brønsted acid sites between H-Beta and Ni-Beta catalysts (Δ BAS), as determined by FTIR-pyridine at a desorption temperature of 250°C, as a function of Ni loading.

As seen in Table 4.1, the parent H-Beta zeolite possessed a significant amount of Lewis-type acid sites (128 μ mol/g) associated to the presence of highly dispersed extraframework Al species, as confirmed by the presence of a resonance at ca. -2 ppm in its 27 Al MAS NMR spectrum (not shown). An increasing trend in the amount of Lewis acid sites (LAS) with increasing the Ni content in the exchanged catalysts was evidenced, reaching a value of 179 μ mol/g for the Ni(2.5)-B-ex sample (Table 4.1). For the impregnated series, covering a broader range of metal contents, the density of LAS first increased, attained a maximum of 185 μ mol/g at 3.8 wt% Ni, and then decreased with the further increase in Ni loading. The increased Lewis acidity of the Ni-Beta catalysts with respect to the parent zeolite is indicative of the creation of additional sites

of this type able to coordinate with pyridine at the studied desorption temperature (250°C). As deduced from the ^{27}Al MAS NMR characterization results of Ni-Beta catalysts (not shown), such new Lewis-type acid sites cannot be related to additional dealumination of the zeolite framework upon the incorporation of Ni species and calcination.

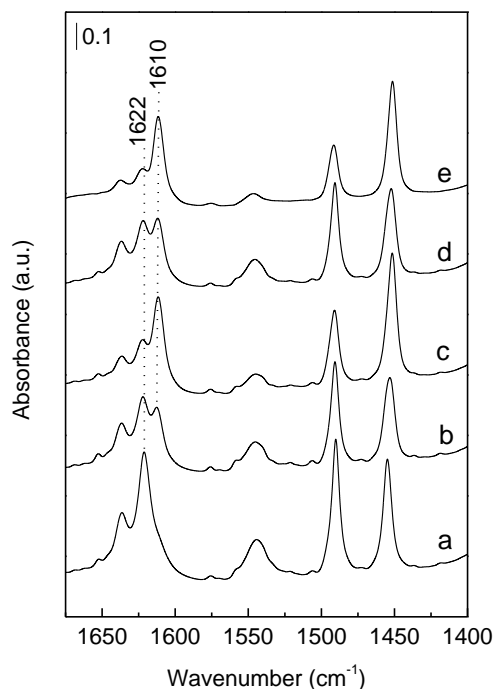


Figure 4.3. FTIR spectra in the pyridine region for H-Beta and selected Ni-Beta samples after desorbing the base at 250°C: (a) H-Beta, (b) Ni(1.0)-B-ex, (c) Ni(2.5)-B-ex, (d) Ni(1.1)-B-im, and (e) Ni(5.0)-B-im. A band at ca. 1610 cm^{-1} of Lewis acid sites associated to pyridine coordinated to Ni^{2+} ions is clearly perceived in Ni-Beta catalysts.

Instead, as illustrated in Fig. 4.3 for representative samples, the infrared spectra in the pyridine region of the Ni-Beta samples clearly revealed, besides the characteristic Lewis acid band at ca. 1622 cm^{-1} related to pyridine coordinated to Al^{3+} species, the presence of a band at ca. 1610 cm^{-1} attributed to pyridine coordinatively bonded to Ni^{2+} cations [14,15]. As evidenced in Fig. 4.3, the latter band was absent in the original H-Beta zeolite. It can be, thus, suggested that the additional Lewis acid sites detected by pyridine in the Ni-Beta catalysts are likely related to accessible Ni^{2+} cations. Even though at Ni loadings below 3 wt% these Ni-related LAS could be mostly associated to isolated Ni^{2+} species in ion exchange positions, as previously discussed, a certain

contribution to the “extra” Lewis acidity of coordinatively unsaturated Ni²⁺ sites on the surface of small NiO crystallites cannot be disregarded.

4.3.2. Ethylene oligomerization experiments

As discussed in the section 4.1, a rapid deactivation during the oligomerization of ethylene has been previously reported for microporous Ni-zeolite catalysts [8-10]. Conversely, under the applied reaction conditions (T= 120°C, P_{tot}= 35 bar, P_{C₂H₄}= 26 bar, WHSV= 2.1 h⁻¹) none of the Ni-Beta catalysts prepared in the present work showed apparent signs of deactivation within the studied range of TOS (0-9 h), as exemplified in Fig. 4.4 for selected samples covering the full range of compositions.

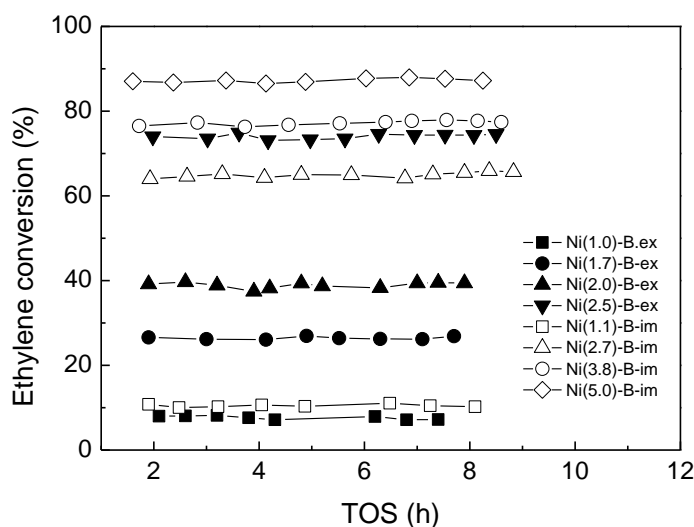


Figure 4.4. Evolution of the conversion of ethylene with time-on-stream (TOS) for selected Ni-Beta catalysts. Reaction conditions: T= 120°C, P_{tot}= 35 bar, P_{C₂H₄}= 26 bar, WHSV= 2.1 h⁻¹.

It is evident in Fig. 4.4 that, depending on the particular Ni-Beta catalyst, the ethylene conversion varied in the interval of 5-90% (samples not included in Fig. 4.4 displayed intermediate conversions). The influence of Ni content on ethylene conversion for the two series of Ni-Beta catalysts is presented in Fig. 4.5. It is seen there that for both series the conversion increased almost linearly with increasing the Ni loading up to ca. 2.7 wt% and, then, leveled off attaining a nearly constant value of ca. 85-87% at Ni loadings \geq 5 wt%. It is remarkable that the shape of the conversion-%Ni curve practically matches that discussed before for the variation of Δ BAS with the Ni content (Fig. 4.2) and which was qualitatively related to the amount of isolated Ni²⁺ cations occupying ion exchange sites in the calcined catalysts. Therefore, it is quite reasonable to presume, in view of these results, that those Ni species would be the main

Ni active sites responsible for the activation and oligomerization of ethylene through the mentioned *true oligomerization* pathway. The fact that the activity of the Ni-Beta catalysts is governed by the amount of active Ni sites further supports the unlikely activation of ethylene on the zeolite BAS. In the following section we will go further inside into the nature of the active Ni species by employing CO-FTIR experimentation.

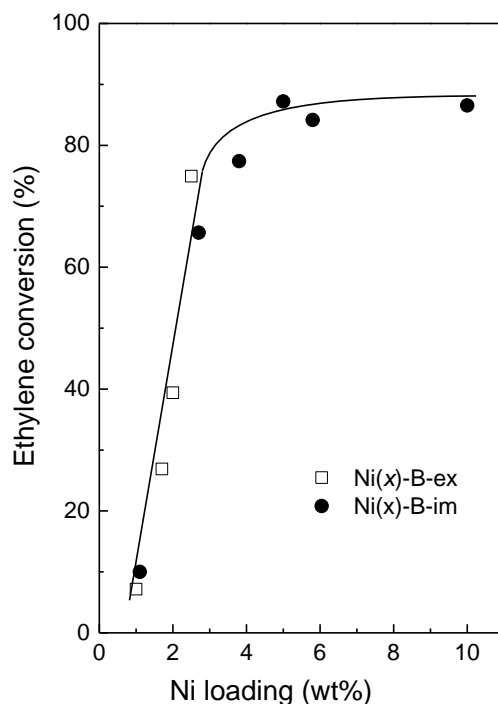


Figure 4.5. Influence of Ni loading on ethylene conversion over Ni-Beta catalysts. Reaction conditions: $T = 120^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 35 \text{ bar}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 26 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 2.1 \text{ h}^{-1}$.

As discussed in the Introduction, the residual Brønsted acidity in the bifunctional Ni-containing catalysts does also play a role in determining the nature and carbon distribution of the formed oligomers through the so-called *hetero-oligomerization* route. Under the studied conditions, the Ni-Beta catalysts yielded oligomers with carbon numbers ranging from 4 to up to 16. The carbon number distribution of the oligomers formed on the different Ni-Beta catalysts, averaged from the *on-line* and *off-line* GC analyses in the whole reaction period, is shown in Tables 4.2 and 4.3 for the ion exchanged and selected impregnated samples, respectively. For both series, catalysts with Ni loading $\leq 2.0 \text{ wt\%}$ predominantly produced butenes with a selectivity of around 70 wt%. Moreover, at the lowest Ni content (ca. 1 wt%), i.e. samples Ni(1.0)-B-ex and Ni(1.1)-B-im, propylene was also formed with a selectivity of 6-7 wt%. The propylene selectivity decreased with increasing Ni loading and became very low ($< 0.2 \text{ wt\%}$) at Ni

contents ≥ 2.0 wt% in both the ion exchanged and impregnated catalysts. The formation of propylene can be accounted for by considering the cracking of hexenes (second major products after butenes at low conversions, *vide infra*) favored by a relatively high concentration of BAS in Ni-Beta with low Ni content (Table 4.1).

Furthermore, it is worthy to note that for low Ni loaded samples no products higher than C₁₀ were formed and that the carbon number distribution of the oligomers with even carbon atoms closely resembled that expected for the statistical Schulz-Flory-type distribution (C₄ > C₆ > C₈ > C₁₀). Both the high selectivity to butenes and the Schulz-Flory-type distribution point towards a predominance of the Ni-catalyzed *true* oligomerization pathway in the low Ni loaded Ni-Beta catalysts. Contrarily, Ni-Beta catalysts with higher Ni contents (≥ 2 wt%) produced significant amount of higher oligomers, of up to 16 carbon atoms, following a non-Schulz-Flory distribution (for the sake of clarity the oligomers with 13 to 16 carbon atoms have been grouped as C₁₃₊ in Tables 4.2 and 4.3).

These facts clearly indicate the occurrence of further oligomerization events on the remaining zeolite BAS (*hetero-ologomerization* route). As also seen in Tables 4.2 and 4.3, odd-carbon numbered products were also formed in all catalysts though with a much lower selectivity (representing, for instance, less than 4 wt% of the C₄-C₁₂ fraction). The presence of odd-carbon products is suggestive of the occurrence of secondary cracking reactions. Note that this is necessarily the case for C₅ alkenes, whereas larger odd-carbon products may also form by co-dimerization of C₄₊ alkenes on the zeolite BAS since, in this case, no primary carbocations will be involved.

Table 4.2. Averaged carbon number distribution of the reaction products formed in the oligomerization of ethylene on Ni-Beta catalysts prepared by ionic exchange^a.

Catalyst	Ni(1.0)-B-ex	Ni(1.7)-B-ex	Ni(2.0)-B-ex	Ni(2.5)-B-ex
Ethylene conv. (%)	7.2	26.9	39.4	74.9
Distribution (wt%):				
C ₃	7.0	1.8	0.1	0.1
C ₄	69.9	72.3	67.3	38.1
C ₅	1.2	0.7	0.3	0.3
C ₆	13.2	13.4	10.1	8.4
C ₇	0.1	0.5	0.3	0.5
C ₈	6.5	7.2	5.7	13.8
C ₉	0.0	1.0	1.0	1.6
C ₁₀	2.1	2.8	5.1	15.2
C ₁₁	0.0	0.1	0.4	0.9
C ₁₂	0.0	0.2	3.8	10.7
C ₁₃₊	0.0	0.0	5.9	10.4

^a Reaction conditions: T= 120°C, P_{tot}= 35 bar, P_{C₂H₄}= 26 bar, WHSV= 2.1 h⁻¹.

Table 4.3. Averaged carbon number distribution of the reaction products formed in the oligomerization of ethylene on selected Ni-Beta catalysts prepared by impregnation^a.

Catalyst	Ni(1.1)-B-im	Ni(2.7)-B-im	Ni(5.0)-B-im	Ni(10.0)-B-im
Ethylene conv. (%)	10.0	65.7	87.2	86.6
Distribution (wt%):				
C ₃	6.0	0.2	0.1	0.1
C ₄	72.1	47.1	34.4	37.4
C ₅	0.4	0.3	0.3	0.3
C ₆	13.5	11.5	8.9	10.6
C ₇	0.2	0.3	0.3	0.2
C ₈	5.7	10.4	13.0	12.7
C ₉	0.0	1.4	1.4	0.8
C ₁₀	2.1	11.5	16.0	15.2
C ₁₁	0.0	0.6	0.8	0.6
C ₁₂	0.0	8.3	11.9	10.0
C ₁₃₊	0.0	8.4	12.9	12.1

^a Reaction conditions: T= 120°C, P_{tot}= 35 bar, P_{C₂H₄}= 26 bar, WHSV= 2.1 h⁻¹.

In principle, it would be expected that the higher the amount of butenes formed (that is, the higher the conversion of ethylene) on the Ni sites, the higher the extent of

the contribution of the acid-catalyzed oligomerization to the formation of larger alkenes would be. In other words, the distribution of the formed oligomers would expectedly be dependent on the ethylene conversion. Since the Ni-Beta catalysts were seen to display different ethylene conversions depending on the Ni loading (Figs. 4.4 and 4.5), it would be interesting to study whether or not the observed carbon distribution of the formed oligomers is exclusively a function of the conversion. To this respect, the selectivity to the predominant even carbon-numbered oligomers (taking the alkenes with 13 or more carbon atoms as a single fraction, C₁₃₊) has been plotted against the conversion of ethylene in Fig. 4.6. According to the observed trends, it is apparent that the distribution of the oligomer products obtained on Ni-Beta catalysts is primarily a function of the ethylene conversion. Moreover, by extrapolating the selectivity curves at zero conversion it is inferred that butenes, hexenes, octenes, and decenes are apparent primary products whereas dodecenes and larger alkenes are clearly secondary. At low conversions, the (apparent) primary products are obviously formed on the Ni sites while, at higher conversions, secondary products are likely produced from the primary ones *via* acid catalysis on the zeolite BAS. It is also evident from Fig. 4.6 that butenes and hexenes are unstable products, indicating that they are consumed on the zeolite acid sites to produce larger alkenes. Indeed, a net formation of octenes and decenes *via* acid-catalyzed dimerization of lower alkenes at increasing ethylene conversions is perceived in Fig. 4.6.

Apart from increasing the average chain length of the oligomers, as seen before, the *hetero-oligomerization* route occurring on the zeolite BAS also lead to the formation of branched products. The degrees of branching (given as iso/(iso+n) ratios) for C₆, C₈, and C₁₀ oligomers as well as the distributions of C₈ isomers are given in Table 4.4 for selected ion exchanged and impregnated catalysts. As seen there, similar degrees of branching were found for the different Ni-Beta catalysts. The iso/(iso+n) ratios for the C₆, C₈, and C₁₀ fractions amounted to 0.17-0.20, 0.87-0.89, and 0.97-0.98, respectively. Since as discussed before cracking of heavy oligomers appeared to occur to a relatively low extent on Ni-Beta catalysts at the studied conditions, it is reasonable to assume that the formation of branched oligomers mainly takes place by skeletal isomerization of linear oligomers *via* PCP (protonated cyclopropane) intermediates. The observed trend in iso/(iso+n) ratios for the analyzed fractions is, thus, the consequence of an increasingly favorable branching isomerization as the carbon chain length increases. As

also shown in Table 4.4, all Ni-Beta catalysts lead to an alike distribution of C₈ isomers, with predominance of dibranched isomers (ca. 65%) followed by monobranched (ca. 20%), linear (ca. 10-13%), and tribranched, the latter representing only ca. 1% of the total C₈ products. The above results suggest that the C₈-C₁₂ olefinic fraction produced in the oligomerization of ethylene on Ni-Beta catalysts could be suitably used, after a simple hydrogenation step, as a high octane gasoline blending component.

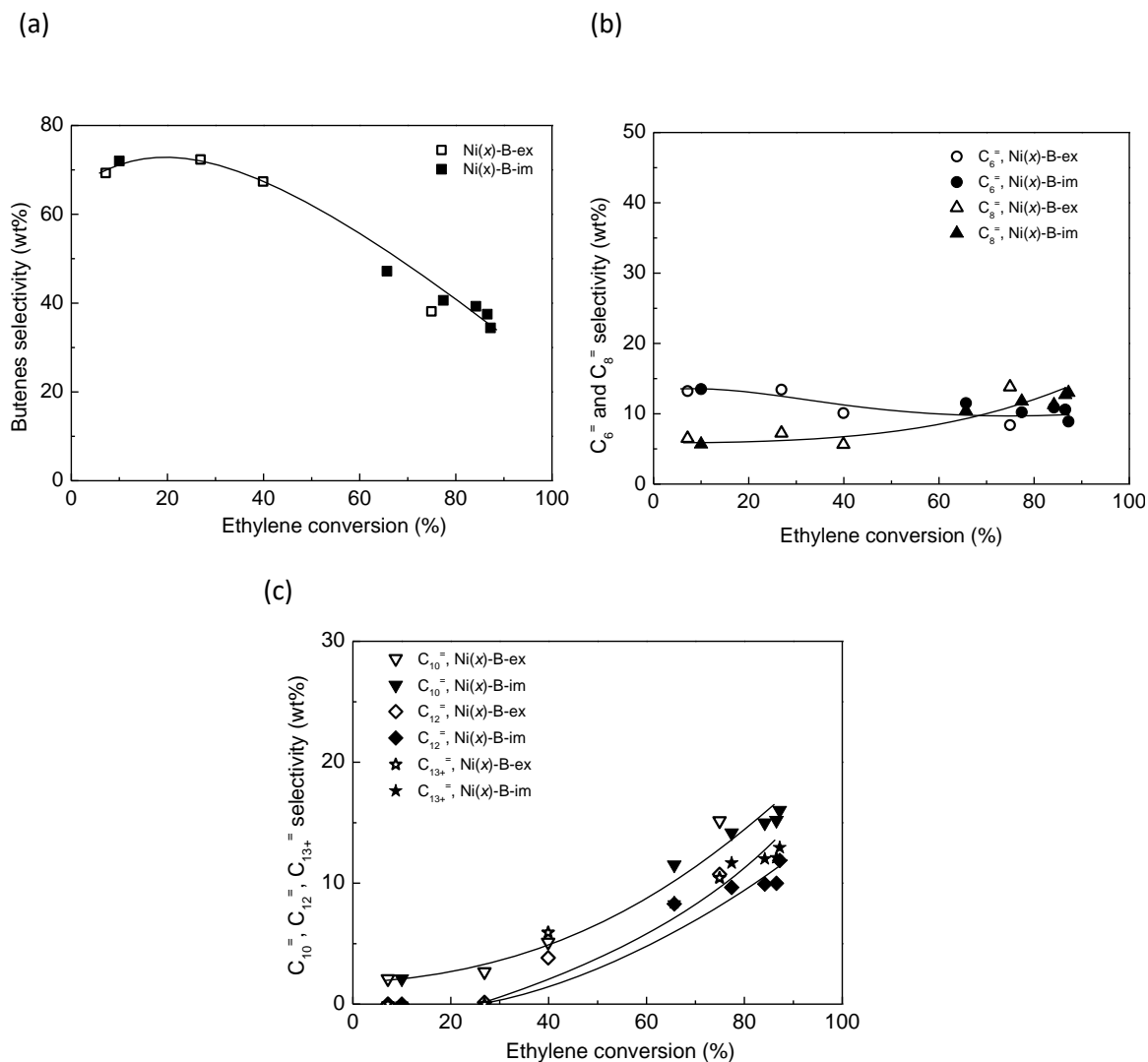


Figure 4.6. Selectivity to the main oligomer fractions as a function of ethylene conversion for Ni-Beta catalysts. For convenience the oligomers with 13 and more carbon atoms have been grouped as C₁₃₊. Reaction conditions: T= 120°C, P_{tot}= 35 bar, P_{C₂H₄}= 26 bar, WHSV= 2.1 h⁻¹.

Table 4.4. Degree of branching of C₆-C₁₀ alkenes and distribution of C₈ isomers obtained in the oligomerization of ethylene on selected Ni-Beta catalysts^a.

Catalyst	Ni(2.5)-B-ex	Ni(2.7)-B-im	Ni(5.0)-B-im	Ni(10.0)-B-im
X _{C₂H₄} (%)	74.9	65.7	87.2	86.6
Iso/(iso+n) ratio:				
C ₆	0.19	0.20	0.18	0.17
C ₈	0.89	0.87	0.89	0.87
C ₁₀	0.97	0.97	0.98	0.98
C ₈ distribution (%):				
Monobranched	19.9	22.6	20.9	19.8
Dibranched	67.6	63.4	67.5	66.4
Tribranched	1.0	0.9	0.7	0.7
Linear	11.5	13.1	10.9	13.1

^a Reaction conditions: T= 120°C, P_{tot}= 35 bar, P_{C₂H₄}= 26 bar, WHSV= 2.1 h⁻¹.

4.3.3. Nature of active Ni sites in Ni-Beta catalysts

As commented in the Introduction, the nature of the Ni species responsible for the activation of ethylene and its oligomerization (*true-oligomerization* pathway) in bifunctional Ni-based heterogeneous catalysts is still a matter of controversy. For instance, in a precedent work Yashima et al. [16] proposed zerovalent Ni (Ni⁰) highly dispersed in the zeolite matrix as the active site. Contrarily, Wendt et al. [17] concluded that the sites responsible for ethylene dimerization in Ni-Al₂O₃/SiO₂ samples were coordinatively unsaturated isolated Ni²⁺ ions with Al³⁺ ions in the neighborhood. In line with this work, Ni²⁺ ions were also proposed in a more recent study by Tanaka et al. [18] as the active sites for ethylene dimerization in nickel ion-loaded mesoporous MCM-41 silica catalysts prepared by the “template-ion exchange” (TIE) method. However, a close inspection of the earlier literature covering different types of bifunctional Ni-based catalysts reveals that there are more opinions in favor of isolated monovalent Ni⁺ cations as the active centers [12,19-23]. To make the problem more intricate, Lallemand et al. [24] recently proposed that both Ni⁺ and dehydrated Ni²⁺ species compensating the framework charge of a mesoporous Al-MCM-41 carrier were catalytically active in the oligomerization of ethylene. The formation of Ni⁺ in those studies was generally accounted for by partial reduction of isolated Ni²⁺ upon thermal activation of the catalyst at ambient or sub-ambient pressure [19-22,24], reduction with

H₂ [22] or CO at high temperatures (350-450°C), [21,25,26], or even upon contact of the catalyst with ethylene [19,20]. It is pertinent to mention here that in most of the above studies the conclusion that monovalent Ni⁺ species are the active sites relied on room temperature CO-FTIR characterization results [12,19-21,24]. In a few cases, Ni⁺ species were also detected by EPR spectroscopy [19,20,22]. It should be noted, however, that EPR is not able to detect Ni²⁺ ions and that in one of those works [22] the concentration of Ni⁺ ions detected by EPR was estimated to be only 1-2% of the total Ni present in the catalyst (NiCaY zeolite). Therefore, in our opinion the conclusions based on either EPR or room temperature CO-FTIR characterizations are open to question. In order to shed more light into the oxidation state of the active Ni species and to assess whether or not CO-assisted reduction of Ni²⁺ to Ni⁺ may take place at room temperature, CO-FTIR experiments at both room temperature (25°C) and at -20°C were performed on the Ni(2.5)-B-ex catalyst. Additionally, CO-ethylene co-adsorption FTIR experiments were also performed as detailed in section 4.2.2.

The CO-FTIR spectra collected at room temperature (25°C) and at -20°C (1 mbar CO) for the Ni(2.5)-B-ex catalyst pretreated *in situ* at 300°C in flowing N₂ are compared in Fig. 4.7.

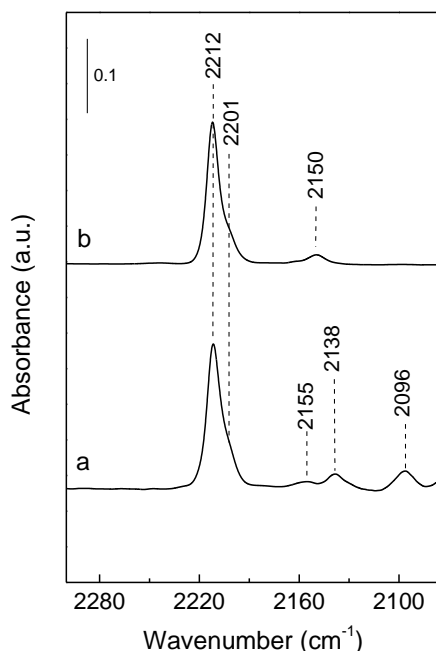


Figure 4.7. FTIR of CO (1 mbar) adsorbed on sample Ni(2.5)-B-ex at room temperature (spectrum a) and at -20°C (spectrum b).

At both adsorption temperatures the spectra showed IR bands at 2212 (with a shoulder at 2201 cm^{-1}) and 2150-2155 cm^{-1} which are associated to CO adsorbed on Ni^{2+} in, respectively, ion exchange positions (in different coordination environments) and in NiO species [24-26]. Two additional IR bands at 2138 and 2096 cm^{-1} related to $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$ complexes [24-26] were clearly perceived in the IR spectrum recorded at room temperature (spectrum a). Interestingly, these bands were not observed when CO was adsorbed at -20°C (spectrum b). These results unambiguously show that adsorption of CO at room temperature induces the reduction of Ni^{2+} ions to Ni^+ and, therefore, questions any conclusion regarding the nature of active Ni sites exclusively relying on room temperature CO-FTIR experiments. It is also worth noting that not all the Ni species in sample Ni(2.5)-B-ex occupied ion exchange positions in the zeolite lattice but also a part existed as NiO entities. The fact that no NiO crystallites were detected in this sample by XRD (Fig. 4.1a) suggests that they are present in too low concentrations and/or as small-sized, XRD-silent, nanoparticles.

On the other hand, the IR spectra of CO adsorbed at -20°C on the N_2 -pretreated sample after *in situ* reaction (1 bar) with ethylene at 120°C for selected times are presented in Fig. 4.8.

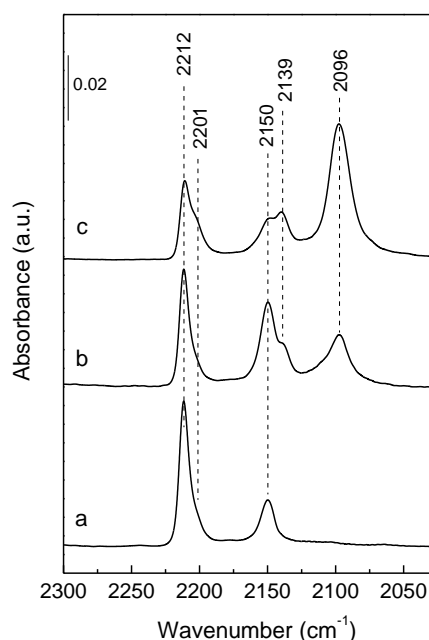


Figure 4.8. FTIR of CO (1 mbar) adsorbed on sample Ni(2.5)-B-ex catalyst at -20°C after *in situ* reaction with ethylene at 120°C (1 bar) for 4 min (spectrum a), 14 min (spectrum b), and 60 min (spectrum c).

The IR spectrum after 4 min of reaction (spectrum a) showed the bands at 2212 and 2150 cm^{-1} associated to Ni^{2+} species in ion exchange positions and in NiO nanoparticles, respectively. Interestingly, no carbonyls due to CO adsorption on monovalent Ni^+ species were detected, even though the catalyst turned to be active from the very early stages of the reaction as inferred from the lack of an induction period. Reaction with ethylene for 14 min lead to the appearance of the dicarbonyl $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$ IR bands at 2139 and 2096 cm^{-1} (spectrum b). The intensity of the $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$ bands increased with the further increase in reaction time from 14 to 60 min (spectrum c). Such an increase in the intensity of the Ni^+ carbonyls with time was, however, not paralleled with an increase in activity during the ethylene oligomerization experiments, as previously discussed. This trend and the fact that no Ni^+ species were detected in the early reaction stages provide experimental arguments against the assignation of Ni^+ as the catalytically active species. Instead, Ni^+ species, which might be considered as a “product” in the sense that they are formed by reaction of Ni^{2+} with ethylene, could be contemplated as mere spectators. Other authors did also assign Ni^+ species the role of spectators in the dimerization of butenes on a $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst [15]. Therefore, our low temperature CO-FTIR results strongly pointed towards ion-exchanged Ni^{2+} species as the true active sites.

A requisite for a surface species to act as a catalytically active site is that it should be able to interact with the reactant molecule neither in a not too weak nor a too strong mode. Taking this into account, we performed ethylene-CO co-adsorption experiments followed by FTIR with the aim of further clarifying the role of Ni^{2+} and Ni^+ species in the oligomerization reaction. The recorded IR spectra are shown in Fig. 4.9. As detailed in Experimental (section 4.2.2), the co-adsorption experiments were carried on the Ni(2.5)-B-ex catalyst after in situ reaction with ethylene at 120°C (1 bar) for 60 min. The CO-FTIR spectrum of the sample in this state after adsorption of CO (1 mbar) at -20°C corresponds to that already given in spectrum c of Fig. 4.8 and which is plotted again in Fig. 4.9 (spectrum a) for the sake of clarity. The FTIR spectrum obtained at -20°C in the ethylene-CO co-adsorption experiment (spectrum b) revealed a strong interaction of ethylene with Ni^{2+} cations in exchange positions, as indicated by the complete disappearance of the corresponding carbonyl bands. By contrast, the interaction of ethylene with Ni^{2+} ions in NiO and with Ni^+ turned to be, comparatively, much weaker. The stability of ethylene adsorbed on the ion-exchanged Ni^{2+} species was

studied by increasing the temperature in the IR cell from -20°C to 12°C . After reaching 12°C the sample was evacuated, the temperature lowered to -20°C , and CO (1 mbar) adsorbed again onto the sample (spectrum c in Fig. 4.9). As it can be inferred by comparing the intensity of the CO-Ni²⁺ bands at 2212 and 2201 cm^{-1} in spectra b and c, only a fraction of the ethylene molecules were desorbed from the ion-exchanged Ni²⁺ sites after heating the sample at 12°C . Therefore, even if ethylene was seen to preferentially adsorb on these sites, the adsorption was not too strong so as to completely block them preventing any further adsorption of ethylene molecules.

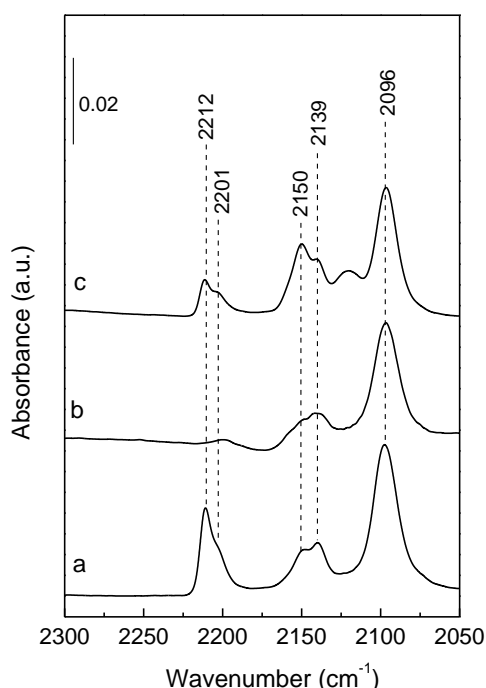


Figure 4.9. FTIR of CO-ethylene co-adsorption on Ni(2.5)-B-ex: a) 1 mbar of CO adsorbed at -20°C after *in situ* reaction of the catalyst with ethylene at 120°C for 60 min, b) 1 mbar ethylene and 1 mbar CO co-adsorbed at -20°C , c) 1 mbar CO adsorbed at -20°C after evacuation at 12°C (see Experimental for further details).

In conclusion, the above FTIR studies provide further experimental support in favor of isolated Ni²⁺ species occupying ion exchange positions in the zeolite lattice as the main active sites responsible for the activation and *true* oligomerization of ethylene on Ni-Beta catalysts.

4.4. Conclusions

In this work we have reported new active and stable bifunctional Ni-Beta (Si/Al= 12, Ni= 1-10 wt%) catalysts for the oligomerization of ethylene under mild reaction conditions. At Ni loadings up to 2.7 wt%, nickel in Ni-Beta catalysts was mostly present as isolated cationic species occupying exchange positions in the zeolite lattice irrespective of whether the Ni was incorporated by ionic exchange or impregnation from Ni(NO₃)₂ solutions. Conversely, NiO nanoparticles residing on the outer zeolite surface were detected by XRD at higher Ni contents (impregnated catalysts). The activity of Ni-Beta catalysts for the oligomerization of ethylene (T= 120°C, P_{tot}= 35 bar, P_{ethylene}= 26 bar, WHSV= 2.1 h⁻¹) increased linearly with increasing the Ni loading up to 2.7 wt% and then leveled off until a constant conversion of ca. 85-87% was reached at loading above 5 wt%. No signs of deactivation were observed for any catalyst under the investigated conditions. A good qualitative correlation was found between the ethylene conversion and the amount of Brønsted acid sites lost upon Ni loading (as determined by FTIR-pyridine) and, thus, with the amount of isolated Ni cations in exchange positions. Such Ni species were responsible for the initial activation of ethylene and its oligomerization to linear alkenes, mainly butenes, hexenes, and octenes following a Schulz-Flory type distribution, through the so-called *true oligomerization* pathway. These alkenes then underwent double-bond and alkyl-shift isomerization, oligomerization, and cracking (to a lower extent) reactions on the zeolite Brønsted acid sites yielding a non-Schulz-Flory mixture of even (predominant) and odd C₅-C₁₆ oligomers with a relatively high degree of branching (*hetero-oligomerization* route).

Due to the existing controversy in the previous literature, low temperature (-20°C) CO adsorption and CO-ethylene co-adsorption FTIR experiments were performed in order to shed more light into the nature and oxidation state of the active Ni species. Based on the results from this FTIR study, isolated Ni²⁺ cations in exchange positions were proposed as the likely active Ni sites in Ni-Beta catalysts. Conversely, monovalent Ni⁺ species, which readily formed by reduction of Ni²⁺ upon adsorption of CO at room temperature or by reaction with ethylene at the reaction temperature, were assigned the role of spectators.

Acknowledgments

This paper reports work undertaken in the context of the project “OCMOL, Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids”. OCMOL is a Large Scale Collaborative Project supported by the European Commission in the 7th Framework Programme (GA n° 228953). For further information about OCMOL see: <http://www.ocmol.eu> or <http://www.ocmol.com>. S.M. thanks ITQ for a predoctoral fellowship.

4.5. References

- [1] D.S. McGuinness, *Chem. Rev.* 111 (2011) 2321-2341.
- [2] M.O. de Souza, L.R. Rodrigues, H.O. Pastore, J.A.C. Ruiz, L. Gengembre, R.M. Gauvin, R.F. de Souza, *Microp. Mesopor. Mater.* 96 (2006) 109-114.
- [3] J. Heveling, C.P. Nicolaides, M.S. Scurrall, *Appl. Catal. A* 173 (1998) 1-9.
- [4] M.D. Heydenrych, C.P. Nicolaides, M.S. Scurrall, *J. Catal.* 197 (2001) 49-57.
- [5] V. Hulea, F. Fajula, *J. Catal.* 225 (2004) 213-222.
- [6] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 1078-1082.
- [7] L. Bonneviot, D. Olivier, M. Che, *J. Mol. Catal.* 21 (1983) 415-430.
- [8] J. Heveling, A. Van der Beek, M. de Pender, *Appl. Catal.* 42 (1988) 325-336.
- [9] M. Lallemand, O.A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal. A* 338 (2008) 37-43.
- [10] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal. A* 301 (2006) 196-201.
- [11] F.T.T. Ng, D.C. Creaser, *Appl. Catal. A* 119 (1994) 327-339.
- [12] J.R. Sohn, W.C. Park, S.E. Park, *Catal. Lett.* 81 (2002) 259-264.
- [13] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347-354.
- [14] M.I. Vázquez, A. Corma, V. Fornés, *Zeolites* 6 (1986) 271-274.
- [15] A. Brückner, U. Bentrup, H. Zanthoff, D. Maschmeyer, *J. Catal.* 266 (2009) 120-128.
- [16] T. Yashima, Y. Ushida, M. Ebisawa, N. Hara, *J. Catal.* 36 (1975) 320-326.
- [17] G. Wendt, J. Finster, TR. Schöllner, H. Siegel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 7 (1981) 978-992.
- [18] M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5664-5672.
- [19] T. Cai, D. Cao, Z. Song, L. Li, *Appl. Catal. A* 95 (1993) L1-L7.
- [20] T. Cai, *Catal. Today* 51 (1999) 153-160.
- [21] A.A. Davydov, M. Kantcheva, M.L. Chepotko, *Catal. Lett.* 83 (2002) 97-108.
- [22] I.V. Elev, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, *J. Catal.* 89 (1984) 470-477.
- [23] M. Hartmann, A. Pöppel, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9906-9910.
- [24] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20360-20364.

- [25] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, M. Mihaylov, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 2618-2624.
- [26] A. Penkova, S. Dzwigaj, R. Kefirov, K. Hadjiivanov, M. Che, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 8623-8631.

Capítulo 5:
Development of bifunctional Ni-
based catalysts for the
heterogeneous oligomerization
of ethylene to liquids

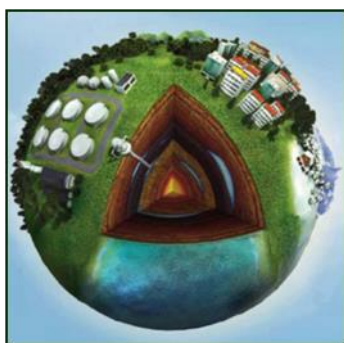
En este capítulo 5 se presenta un estudio que forma parte del proyecto OCMOL (Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids) que es un proyecto de investigación internacional financiado por la Unión Europea (7º Programa Marco, GA nº 228953) en el que se propone una nueva ruta tecnológica para la conversión sostenible de gas natural (metano) no convencional en combustibles líquidos de alta calidad y productos petroquímicos de interés. El objetivo del presente estudio, dentro del marco del proyecto OCMOL, es el desarrollo de catalizadores sólidos sostenibles para la oligomerización de etileno que presenten una productividad a oligómeros líquidos de al menos 5 mmol/(kg_{cat} s) y una vida útil de al menos 60 h operando en continuo. Así, el presente capítulo recoge los principales avances logrados con diferentes catalizadores bifuncionales basados en Ni disperso en soportes ácidos tanto zeolíticos como mesoporosos y se seleccionan los candidatos más prometedores para convertir el etileno en oligómeros líquidos en condiciones de reacción moderadas. Este capítulo se presenta en forma de capítulo del libro Small-Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis bajo el título:

Development of bifunctional Ni-based catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids

A. Martínez, M.A. Arribas, S. Moussa

Reproduced with permission of Small-Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis, CRC Press, Taylor & Francis Group, (2015) 377-400

Codigo ISBN: 978-1-4665-9938-3, DOI:10.1201/b18075-14



Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids:
Towards sustainable production of high quality fuels and petrochemicals

Abstract

A key step in the novel integrated gas-to-liquids concept proposed in the OCMOL project is the catalytic oligomerization of ethylene to transportable liquids. A major challenge for this catalytic step was the development of efficient heterogeneous catalysts as alternative to the unfriendly homogeneous transition metal complexes currently applied in industrial ethylene oligomerization processes. Initial screening studies undertaken within OCMOL identified bifunctional catalysts comprising nickel loaded on acidic porous aluminosilicates as the most promising candidates to effectively convert ethylene to liquid oligomers at mild reaction conditions in a continuous operation mode (fixed bed reactor). In these type of catalysts, ethylene is first activated and oligomerized on the nickel sites to mainly linear even-numbered α -olefins (predominantly butenes and hexenes), which are subsequently converted into larger (mostly branched) oligomers *via* co-oligomerization and isomerization reactions on the Brønsted acid sites of the aluminosilicate carrier. In particular, nickel loaded on nanocrystalline zeolite Beta, amorphous silica-alumina, and mesostructured Al-MCM-41 displayed the best oligomerization performance and were, thus, selected for further development along the OCMOL project. This chapter gathers the main advances achieved during the optimization of these three types of catalysts. Particular attention is given to the influence of chemical composition (Ni loading, Si/Al ratio) and reaction conditions on the productivity to liquids and stability with time, targeting a minimum productivity of 5 mmol/(kg_{cat}·s) and a lifetime of, at least, 60 h. Finally, the tolerance of the Ni-based catalysts towards potential poisons accompanying ethylene in the effluent exiting the OCM reactor, such as CO and CO₂, is also addressed in the last part of the chapter.

5.1. Introduction and scope of the chapter

Despite environmental concerns are promoting the increasing utilization of alternative energy resources such as renewables, most of the world's energetic demand for the next decades will still rely on the use of fossil fuels. Among fossil fuels, natural gas is a more attractive primary energy source as compared to oil and coal owing to its lower concentration of contaminants (S, N) and higher hydrogen-to-carbon ratio, related to its main constituent methane, resulting in reduced harmful emissions. Natural gas demands are, hence, forecasted to grow nearly 70% worldwide between 2002 and 2025 at an average annual consumption rate of 2.3%, surpassing that projected for oil and coal [1]. Increasing natural gas consumption not only would help in alleviating the impact of fossil fuels on climate change by reducing greenhouse gas (GHG) emissions but also in increasing the energy security of supply for non-oil-producing countries, which is one of the major goals of the EU energy policy. Based on the data provided by BP, the total world proven natural gas reserves at the end of 2012 exceeded 187 trillion cubic meters, which could provide more than 55 years of production [2]. These values might be even greater if new technologies/processes become available in the near future so as to make the extraction and use of unconventional natural gas reserves such as deep and tight natural gas, shale gas, coal bed methane, and methane hydrates economically viable. More than 30% of the world's natural gas is classified as stranded, meaning that it cannot be used locally or it is too far away from markets to be economically transported using traditional technologies such as pipelines or condensation to LNG. Gas to liquid (GTL) processes, in which methane is indirectly converted to synthetic fuels or chemicals via syngas, represent a cost-effective option for monetizing large remote natural gas reservoirs. However, the huge capital investments and operational costs associated to conventional GTL complexes become unaffordable when dealing with small stranded gas fields. In such a case, the development of alternative cost-effective technologies becomes ineluctable.

In this context, the oxidative coupling of methane followed by oligomerization to liquids (OCMOL) project was conceived in order to provide a technically and economically feasible chemical route particularly suited to the exploitation of small gas reservoirs [3]. The very basic process scheme proposed in the OCMOL project comprises the direct conversion of methane to ethylene via OCM and the subsequent

oligomerization of ethylene to transportable liquids. To maximize the energetic efficiency of the process while minimizing CO₂ emissions, the heat released in the highly exothermic OCM reaction is used to drive the endothermic reforming of methane (RM) with CO₂ recycled from the OCM product stream to produce syngas that is then converted to oxygenates (MeOH/DME) and finally to liquid fuels in two consecutive catalytic steps, as schematically shown in Figure 5.1. Separation steps, which are vital to the success of the project, have been intentionally omitted in the scheme for the sake of simplicity.

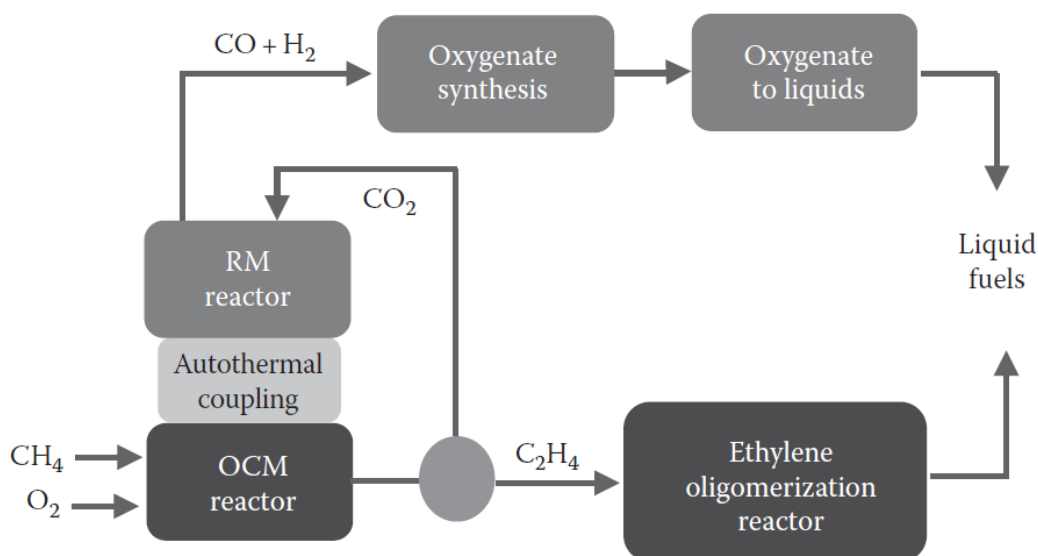


Figure 5.1. Catalytic steps involved in the fully integrated methane to liquids route as proposed in the OCMOL project.

A key catalytic step in the unconventional GTL integrated approach proposed in OCMOL (see Figure 5.1) is the oligomerization of the OCM main product, ethylene, to liquid fuels. At this point, it is worthy to mention that the state-of-the-art technologies in commercial ethylene oligomerization rely on the use of homogeneous catalysts based on transition metal, that is, Ni, Co, Cr, and Fe complexes [4]. Apart from not being the most ideal from the environmental viewpoint, the homogeneous processes suffer from several drawbacks such as the issue of catalyst–product separation, product contamination, and catalyst reusability. It is, hence, essential for the OCMOL project to develop alternative eco-friendly heterogeneous catalysts enabling the efficient oligomerization of ethylene to liquids at mild conditions. To this aim, an exhaustive screening study was undertaken at the beginning of the project in order to identify the most suitable catalysts. The study involved the preparation and testing of a library of

materials comprising more than 100 solid catalysts displaying distinct chemical, structural, and textural characteristics. The screening revealed that catalysts comprised of Ni loaded on acidic porous aluminosilicates displayed the highest potential in terms of activity, selectivity to liquid oligomers, and stability with time under continuous feeding of pure ethylene. More specifically, the catalysts selected for further optimization along the project comprised Ni loaded on the following three acidic porous aluminosilicates: nanocrystalline zeolite beta (Ni-beta), amorphous silica–alumina (Ni–SiO₂–Al₂O₃), and mesostructured Al-MCM-41. The two main targets pursued during the catalyst optimization, as contemplated in the initial OCMOL objectives, were a productivity to liquid oligomers of at least 5 mmol/(kg_{cat}·s) and a lifetime of at least 60 h on stream. Thus, the present chapter gathers the main advances achieved within the OCMOL project regarding the development of Ni-based catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids. In the last part of the chapter, the tolerance of Ni-containing catalysts to the main feed impurities accompanying ethylene in the gaseous stream leaving the OCM reactor (CH₄, CO, CO₂) is also addressed.

5.2. General aspects of the oligomerization of ethylene on bifunctional Ni-based catalysts

Oligomerization of propylene and higher olefins is well known to readily occur on purely acidic catalysts, such as H-zeolites or supported phosphoric acid. In the case of ethylene, however, the energetically unfavorable primary carbocation that would form upon protonation of the double bond makes the monofunctional acid-catalyzed route very unlikely at moderate temperatures. In fact, it has been shown that ethylene oligomerization hardly proceeds at temperatures below 300°C on purely acidic catalysts [5-10]. This issue has been circumvented by preparing bifunctional catalysts comprising Ni ions loaded on a variety of acidic porous materials. This is not surprising at all taking into account that organonickel compounds are among the most efficient homogenous catalysts applied in industrial ethylene oligomerization processes [11]. Whereas as mentioned above monofunctional acid catalysts are practically inactive towards ethylene at mild temperatures, dimerization into butenes is the predominant reaction when using Ni loaded on non-acidic or weakly acidic supports, such as SiO₂ [12,13], zeolite NaY [14,15], and the pure silica form of the ordered mesoporous MCM-41 material [16]. Therefore, it appears that both Ni species and Brønsted acid sites (H⁺)

need to be present in the catalyst in order to effectively promote the formation of liquid oligomers, that is, the targeted products in OCMOL.

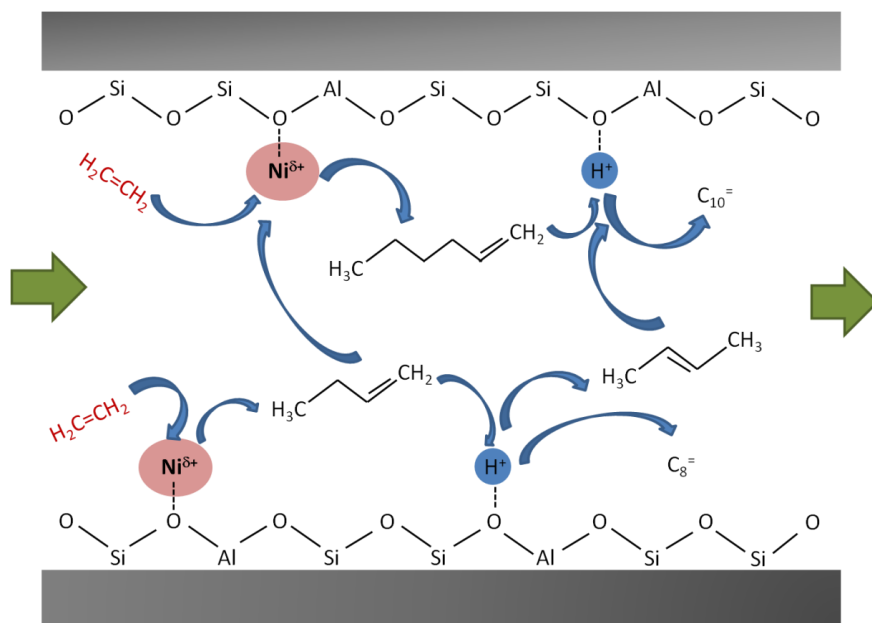


Figure 5.2. Schematic representation of the heterogeneous oligomerization of ethylene on bifunctional Ni-containing catalysts (adapted from [9]).

The possible reaction paths that may occur during the heterogeneous oligomerization of ethylene on bifunctional Ni-H⁺ catalysts are schematically illustrated in Figure 5.2. Although some authors have suggested that both nickel and acid sites are required for the dimerization/oligomerization of ethylene [17], it is generally assumed that *isolated* nickel cations in the bifunctional catalysts are responsible for the initial activation and oligomerization of ethylene at low temperatures [5,7-11,14,15,18-22], presumably through a coordination-insertion mechanism analogous to that proposed for homogeneous organonickel catalysts. The Ni-mediated oligomerization pathway is usually referred to as *true oligomerization*, and typically produces a mixture of even-numbered carbon linear α -C₄₊ olefins displaying a Schulz-Flory type distribution (C₄ > C₆ > C₈ > ...). Then, the C₄₊ olefins formed on the Ni sites undergo further (co-)oligomerization reactions on the Brønsted-type acid sites, *via* carbocation intermediates, of the acidic support to produce a mixture of oligomers with an increased average chain length. The acid-catalyzed route is commonly referred to as *hetero-oligomerization*. Besides (co-)oligomerization, other acid-catalyzed reactions such as double bond and skeletal isomerizations and cracking of heavier oligomers may also occur to different extents depending on reaction conditions and support acidity.

Cracking reactions account for the formation of branched olefins with an odd number of carbon atoms and are, obviously, favored at increasing temperatures.

From the point of view of catalyst design, the most relevant parameters affecting the activity, selectivity, oligomers distribution, and stability of bifunctional Ni-based catalysts are the of active Ni species concentration, the density and strength of Brønsted acid sites, and, particularly, the porous structure of the acidic carrier. Among the different acidic supports investigated in earlier studies, microporous crystalline materials such as zeolites, and mesoporous amorphous solids, such as silica-alumina and Al-MCM-41, have attracted the most interest. This fact concurs with the results obtained in the initial catalyst screening study performed in the OCMOL project, where three types of catalysts based on Ni loaded on beta zeolite, amorphous-silica-alumina, and Al-MCM-41 displayed the best performance and were selected for further optimization. The most relevant features of these three types of oligomerization catalysts according to the previous literature are discussed hereinafter.

5.2.1. Ni-zeolite catalysts

The large availability of topologies with pores of molecular dimensions and the possibility to tune, a priori, the nature, density, and strength of the active sites make zeolites very appealing materials for many different catalytic applications [23]. As stated earlier, *isolated* Ni cations are generally believed to be the active sites for the activation of ethylene and its oligomerization into mainly linear α -olefins with a typical Schulz–Flory distribution. Such *isolated* nickel ions can be easily generated in zeolites by replacing cations compensating the negative charge associated to fourfold coordinated Al^{3+} species in the zeolite framework, for example, H^+ , NH_4^+ , and Na^+ , with Ni ions through ion exchange procedures, followed by appropriate activation treatments. Due to their relatively high ion exchange capacity and large pores, Ni^{2+} -exchanged in Al-rich faujasite-type zeolites, such as X and Y, were studied for ethylene oligomerization [10,14,15,24]. For instance, Ni-NaY catalysts showed two regions of high activity, a low temperature region at 100-150°C in where a typical SF-type product distribution was obtained, and a high temperature region (>300°C) characterized by a non-negligible contribution of acid-catalyzed side reactions such as isomerization, oligomerization, and cracking, to the product slate [14]. Increasing the Ni loading

increased the catalytic activity and the selectivity to diesel-range oligomers when working in the low temperature region [14].

A major disadvantage of Ni-zeolite catalysts is their rapid deactivation during the oligomerization reaction [9,10,14,15]. Such a deactivation mainly occurs by the formation of bulky oligomers and polymeric compounds that remain strongly adsorbed in the micropores and whose formation becomes favored by a high density and strength of the acid sites. Indeed, dealumination of Y zeolite was seen to improve the oligomerization activity of Ni-Y catalysts thanks to an increased pore accessibility and mild acidity as compared to the parent zeolite [10]. In this line, Ni-MCM-36 catalysts containing mesopores in the interlayer space of the pillared MCM-36 zeolite displayed better activity and stability than the structurally-related purely microporous Ni-MCM-22 zeolite [9].

5.2.2. Ni-silica-alumina catalysts

Ni²⁺-containing silica–alumina catalysts have been extensively investigated for ethylene oligomerization. Of particular relevance are the studies performed by Nicolaidis and coworkers [6,7,18,25-29]. These authors found that the activity and selectivity of Ni-silica-alumina catalysts are strongly dependent on the nickel concentration [27], the acidity of the support [26], and reaction conditions [25]. An increase in the concentration of Ni species increased the ethylene oligomerization activity and produced a shift in the molecular weight distribution of the formed oligomers towards lighter products [27]. However, a more efficient utilization of the Ni species resulting in a higher intrinsic activity, that is, the activity per Ni site or turnover frequency, was found at lower Ni concentrations in ion-exchanged catalysts. The authors ascribed this effect to a selective exchange of Ni²⁺ on the most acidic sites of the silica–alumina carrier at low Ni loadings [27]. In fact, the activity and selectivity to heavier oligomers of Ni-silica-alumina were observed to increase with increasing the acid strength of the carrier [7,26].

The ethylene conversion on Ni-silica-alumina catalysts showed two regions of high activity as a function of the reaction temperature: one showing a volcano-type dependence at low temperatures with a maximum activity at 120°C, at the conditions of 35 bar and mass hourly space velocity, MHSV, of 2 g_{feed}·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, and the other at temperatures of ca. 300°C [6,7]. The exact reason for such activity-temperature

dependence is not fully understood, though according to the authors, it could be ascribed to a different nature of the catalytically active species and/or reaction mechanism predominating in the two temperature regions [7]. These assumptions were supported by the different product selectivity obtained in the low- and high-temperature regions. Thus, at low temperatures, the reaction resulted almost exclusively in C₄-C₂₀ oligomers with an even number of carbon atoms, while a significant amount of oligomers with an odd number of carbon atoms were produced at high temperatures. This trend is indicative of a change in the oligomerization mode from predominantly *true oligomerization* to predominantly *hetero-oligomerization* [28]. Furthermore, a stable catalytic performance with no apparent signs of deactivation was observed during a period of 22 days on stream when working at high pressures (35 bar) and at the reaction temperature of 120°C (MHSV= 2 g_{feed}·g_{cat}⁻¹·h⁻¹) [6]. Conversely, deactivation of the Ni-silica-alumina catalysts was evidenced in the high-temperature regime, being particularly rapid above 300°C [7]. On the other hand, increasing the pressure and, more specifically, lowering MSHV increased the average molecular weight and decreased the linearity of the oligomers.

5.2.3. Ni-Al-MCM-41 catalysts

MCM-41 materials display very high surface areas (>700 m²/g) and are characterized by a hexagonal arrangement of non-interconnected uniformly sized cylindrical pores in the mesopore range (2–10 nm). The incorporation of Al in tetrahedral coordination in the amorphous walls of the material during the synthesis and subsequent removal of the organic matter by calcination allows the generation of Brønsted acid sites of a lower strength than those present in zeolites and confers the material with a certain ion exchange capacity. These properties make mesoporous Al-MCM-41 very appealing materials to be used as supports for preparing bifunctional Ni-based catalysts. In fact, Ni–Al-MCM-41 catalysts were reported to display high activity for the oligomerization of ethylene at mild reaction conditions [5,19,20,22,30]. Typically, the preparation of Ni–Al-MCM-41 catalysts in most previous reports involved the ionic exchange of H⁺ in the calcined material by Ni²⁺ species followed by a thermal activation treatment. As for other Ni-based materials, the oligomerization activity of Ni–Al-MCM-41 becomes affected by the concentration of Ni and the Si/Al ratio and, hence, by the balance between Ni and acid sites. To this respect, by preparing ion-exchanged Ni–Al-MCM-41 catalysts with Ni loadings of 0.3–0.6 wt% and variable

Si/Al ratios in the 10–80 range, Hulea and Fajula [5] observed a lower deactivation for the less acidic sample (Si/Al = 80) during the oligomerization of ethylene in a batch reactor. The main reaction products over Ni–Al-MCM-41 at 150°C were C₄–C₁₂ alkenes. Reaction temperatures above 150°C promoted the formation of heavier oligomers but accelerated catalyst deactivation [5]. Operation in a continuous mode significantly improved the stability of Ni–Al-MCM-41 catalysts. For instance, a stable ethylene conversion of 95% was observed during 7 days for a catalyst with Si/Al = 30 and containing 0.5 wt% Ni, introduced by ionic exchange, operating in a continuous stirred tank reactor (CSTR) at T = 30°C, P = 30 bar, and WHSV = 2.1 h⁻¹ [19]. Under these conditions, the carbon number distribution of the oligomers followed the typical Anderson–Schulz-Flory statistics with predominance of C₄ and C₆ alkenes.

The effect of Ni loading and pore size of the Al-MCM-41 carrier was addressed in a recent work by Lacarriere et al. [20]. In their study, these authors prepared samples with Ni loadings in the range of 1.4–7.5 wt% by either ionic exchange, for Ni contents of up to 2 wt%, or impregnation, for higher loadings, starting from an Al-MCM-41 sample with a Si/Al ratio of 9 and pore diameter of 3.5 nm. The oligomerization activity, in the batch reactor used, was found to increase with increasing the Ni content up to 2 wt%, reached a plateau, and then declined for Ni contents above 5.5 wt% due to a partial pore blockage by bulk NiO particles formed at such high metal loadings. This behavior suggested that the catalytic sites for the oligomerization of ethylene are isolated nickel cations in exchange positions, which, according to H₂-TPR measurements, were the only nickel species present in Ni–Al-MCM-41 catalysts at low loadings (<2 wt%). Bulk NiO particles, which were detected at high loadings, were presumed to be inactive for the reaction. Interestingly, at equivalent Ni loadings, the oligomerization activity of Ni–Al-MCM-41 was seen to increase with increasing the pore diameter of the Al-MCM-41 matrix from 3.5 to 10 nm [20], likely due to an enhanced mass transfer of the formed oligomers through the mesopores. Under the reaction condition used, the Ni–Al-MCM-41 catalysts were highly selective to C₄–C₁₀ olefins with an ASF-type distribution, with butenes (40%–50%) and hexenes (30%–35%) being the most abundant products. Introduction of an acidic H–Al-MCM-41 sample to the reactor together with the Ni–Al-MCM-41 catalyst increased both the productivity and the average chain length of the oligomers by promoting the reaction of

the oligomers initially produced on Ni–Al-MCM-41 with the acid sites of the H-MCM-41 co-catalyst [20].

5.3. Contribution of OCMOL to the development of Ni-based catalysts

5.3.1. Ni-beta catalysts

As mentioned earlier, conventional microporous Ni-zeolites are not suitable catalysts for ethylene oligomerization owing to a rapid deactivation caused by the buildup of bulky oligomers that remain trapped in the zeolite pores and cavities. Conversely, an improved stability was attained by using zeolites such as MCM-36 having a mesopore system facilitating the diffusion of the oligomers [9]. The approach followed within OCMOL to design an active and stable Ni-zeolite catalyst was based on the use of a nanocrystalline large-pore zeolite beta displaying a relatively high and somehow organized mesoporosity associated to the intercrystalline voids. The zeolite employed for preparing the Ni-beta catalysts was a commercial H-beta sample (Si/Al = 12, Zeolyst International) with an average crystallite size of ca. 25 nm, as shown in Figure 5.3 in a representative image obtained by transmission electron microscopy (TEM) and the corresponding particle size distribution analysis.

Starting from this commercial H-beta zeolite, two series of Ni-beta catalysts with Ni loadings in the range of 1–10 wt% were prepared by either ionic exchange (series EX) or incipient wetness impregnation (series IM) using aqueous Ni(NO₃)₂ solutions, followed by drying and calcination in flowing air at 550°C for 3 h. The maximum amount of Ni that could be incorporated after multiple ion exchange steps was 2.5 wt%. The main physicochemical properties of the parent nanocrystalline H-beta and the Ni-beta samples are shown in Table 5.1. No peaks related to bulk-like NiO nanoparticles were detected by x-ray diffraction (XRD) for the series prepared by ionic exchange. For the impregnated series, diffractions corresponding to bulk-like NiO crystallites were only observed at Ni loadings ≥ 3.8 wt%. The mean size of the NiO crystallites, estimated from the respective XRD by applying the Scherrer equation, increased from 7 to 16 nm with increasing the Ni loading from 5 to 10 wt%.

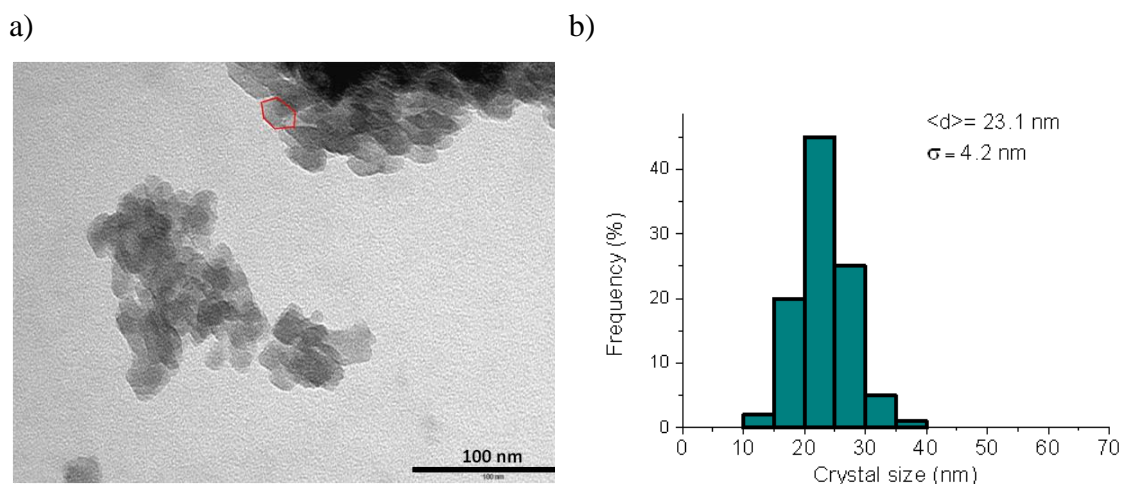


Figure 5.3. Representative TEM image (a) and corresponding histogram (b) for the nanocrystalline H-beta zeolite.

Table 5.1. Main characteristics of the parent nanocrystalline H-beta and Ni-beta catalysts.

Sample	Ni loading (wt%)	B.E.T. area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Brønsted acidity ^a (μmol _{py} /g _{cat})
H-beta	-	608	0.190	160
Ni-B-IE-1	1.0	602	0.187	118
Ni-B-IE-2	1.7	601	0.186	103
Ni-B-IE-3	2.0	610	0.189	93
Ni-B-IE-4	2.5	600	0.186	70
Ni-B-IM-1	1.1	581	0.182	120
Ni-B-IM-2	2.7	581	0.184	65
Ni-B-IM-3	3.8	552	0.175	58
Ni-B-IM-4	5.0	551	0.176	48
Ni-B-IM-5	5.8	539	0.172	42
Ni-B-IM-6	10.0	504	0.165	45

^a Density of Brønsted acid sites as determined by FTIR of adsorbed pyridine at a desorption temperature of 250°C.

These catalysts were evaluated for the oligomerization of pure ethylene in a bench-scale fixed bed reactor purposely designed and constructed for the project. First, the catalytic performance of Ni-beta catalysts was compared at the standard reaction conditions of 120°C, 35 bar total pressure—comprising 26 bar ethylene partial pressure and Ar as balance gas—and WHSV of 2.1 h⁻¹. Prior to starting the reaction, the

catalysts were pretreated in situ in flowing dried nitrogen at a temperature of 300°C for 16 h. No apparent deactivation was evidenced for any of the Ni-beta catalysts under the applied reaction conditions in runs lasting ca. 8–9 h regardless of the Ni loading and method of Ni incorporation, that is, ion exchange or impregnation, as shown in Figure 5.4 for representative samples.

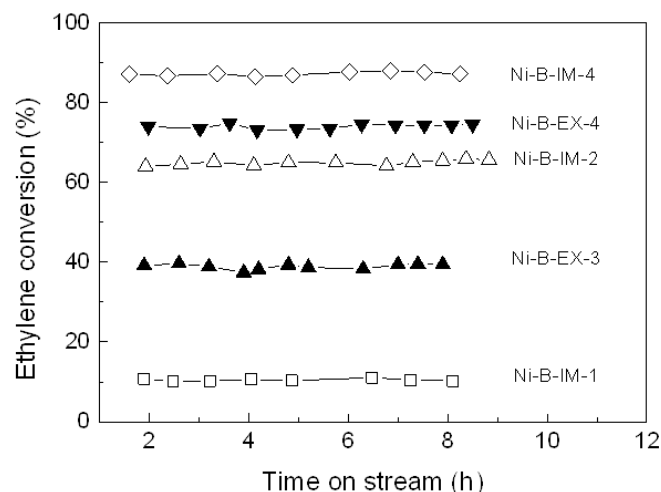


Figure 5.4. Ethylene conversion as a function of time on stream for Ni-beta catalysts. Reaction conditions: $T= 120^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}}= 35 \text{ bar}$, $P_{\text{ethyl}}= 26 \text{ bar}$, $\text{WHSV}= 2.1 \text{ h}^{-1}$.

The high stability of Ni-Beta catalysts contrasts with the fast deactivation previously reported for Ni-Y [10] and Ni-MCM-22 [9] zeolites, which can be attributed to an enhanced mass transport of the heavy oligomers favored by the very small crystallites and the associated interparticle mesoporosity of the nanocrystalline zeolite Beta. As observed in Figure 5.5, the ethylene conversion was strongly dependent on the Ni loading. For Ni contents of up to ca. 2.5 wt%, the conversion increased linearly with the concentration of Ni for both the ion exchanged and impregnated samples and then leveled off until a constant value of around 85-90% was attained at Ni loadings of 5 wt% and above. It is worth noting that, in the low Ni loading range ($\leq 2.5 \text{ wt}\%$), the activity of Ni-Beta was equivalent irrespective of whether the nickel is introduced by ionic exchange or impregnation.

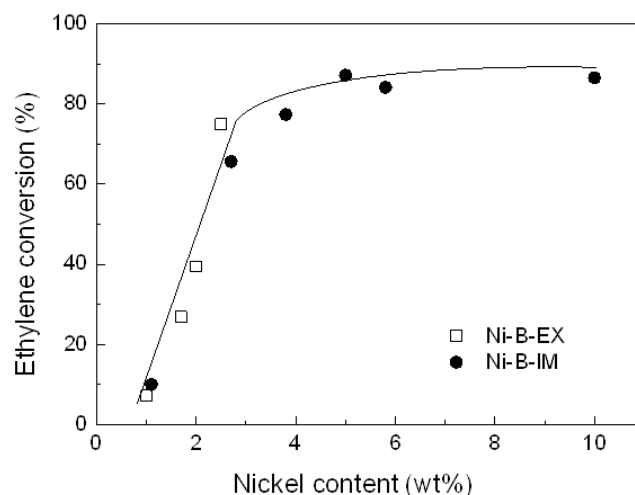


Figure 5.5. Ethylene conversion as a function of Ni loading for Ni-beta catalysts. Reaction conditions: $T = 120^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 35 \text{ bar}$, $P_{\text{ethyl}} = 26 \text{ bar}$, $\text{WHSV} = 2.1 \text{ h}^{-1}$.

The activity trend shown in Figure 5.5 indicates a more efficient utilization of the nickel species in the low Ni loading range, concurring with previous observations for other bifunctional Ni-based catalysts [6,7,20]. The apparent higher intrinsic activity (per mass of nickel) observed at low Ni loadings goes in favor of the general believe that *isolated* Ni cations in exchange positions are the active sites for the activation and *true oligomerization* of ethylene. The nearly constant activity found at Ni loadings $\geq 5 \text{ wt}\%$ can be explained by the formation of inactive bulk-like NiO particles, as detected by XRD. In our Ni-beta catalysts, a nearly linear relationship was found between the activity for ethylene conversion and the amount of Ni^{2+} in exchange positions (Figure 5.6). The latter values were estimated from the disappearance of Brønsted acid sites, as measured from FTIR-pyridine experiments, from the bare H-beta support upon Ni loading assuming that one Ni^{2+} replaced two H^{+} . Although a more thorough discussion about the controversial issue of the nature and oxidation state of the active nickel sites is beyond the scope of this chapter, the aforementioned correlation suggests that divalent Ni cations are the active sites, in contrast to the most extended opinion in favor of low-valent Ni^{+} cations [17,30-33]. In fact, a stronger support for the assignation of active sites in Ni-beta catalysts to Ni^{2+} species was obtained in a thorough characterization study performed in the frame of OCMOL employing low-temperature CO adsorption and CO-ethylene co-adsorption FTIR experiments [34]. In this study, Ni^{+} cations were not detected in the freshly activated catalysts but, instead, they formed by reduction of

Ni^{2+} with ethylene at the reaction temperature and were assigned to role of mere spectators during the oligomerization reaction [34].

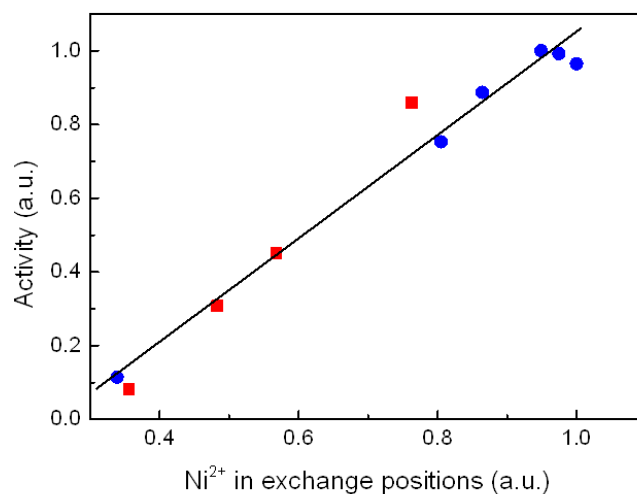


Figure 5.6. Correlation between the activity for ethylene conversion and the concentration of *isolated* Ni^{2+} cations occupying exchange positions in Ni-beta catalysts. Reaction conditions: $T=120^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}}=35$ bar, $P_{\text{ethyl}}=26$ bar, $\text{WHSV}=2.1$ h^{-1} .

The distribution of the oligomers formed on Ni-beta catalysts varied with conversion and, hence, with the Ni loading. As shown in Figure 5.7a, the selectivity to liquid oligomers (C_{5+}) increased with increasing ethylene conversion as more butenes, the primary products formed on the Ni sites (*true oligomerization*), become available for further reaction on the zeolite acid sites (*hetero-oligomerization*). Under the investigated operating conditions, selectivities to C_{5+} oligomers of around 60%–65% were achieved at conversions $\geq 80\%$. The carbon number distribution for the liquid fraction (C_{5+}) obtained on the most active Ni-beta sample impregnated with 5 wt% Ni (Ni-B-IM-5) is presented in Figure 5.7b as an example.

As observed, the liquid oligomers did not obey the statistical ASF distribution that could be expected for the *true oligomerization* pathway on the nickel sites. It indicates a nonnegligible contribution of *hetero-oligomerization* occurring on the zeolitic Brønsted acid sites. For this particular catalyst and at the investigated conditions, gasoline-range oligomers ($\text{C}_5\text{--C}_{12}$) were the predominant liquid products, representing about 80 wt% of the total liquids produced. It is worth noting that oligomers with an odd number of carbon atoms were formed in relatively low amounts, which is indicative of a moderate cracking activity of the zeolite at the reaction temperature of 120°C .

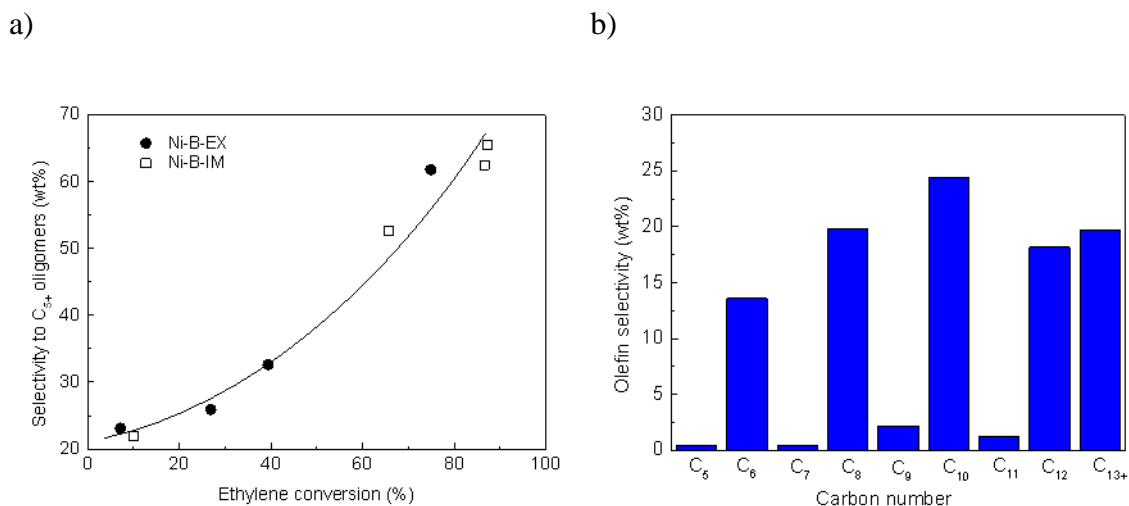


Figure 5.7. a) Selectivity to liquid oligomers as a function of ethylene conversion for Ni-beta catalysts, and b) distribution of liquid oligomers for Ni-B-IM-4 catalyst (5 wt% Ni, impregnation). Reaction conditions: $T=120^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}}=35\text{ bar}$, $P_{\text{ethyl}}=26\text{ bar}$, $\text{WHSV}=2.1\text{ h}^{-1}$.

On the other hand, the liquid oligomers with more than six carbon atoms contained a significant amount of branched products. Since cracking reactions did not occur to a great extent, branched oligomers should mostly originate from linear olefins through acid-catalyzed skeletal isomerization reactions. In the case of Ni-B-IM-4 catalyst, for instance, 89% and 98% of the C₈ and C₁₀ oligomers were branched with a relatively high concentration of multibranched isomers, for example, ca. 70% of the C₈ fraction. Hence, the C₈-C₁₂ fraction obtained on bifunctional Ni-Beta catalysts could be suitably used, after a simple hydrogenation step, as a high-octane synthetic gasoline component.

As mentioned in the introduction, the OCMOL targets for the development of an efficient heterogeneous ethylene oligomerization catalyst featuring a minimum productivity to liquid oligomers of 5 mmol/(kg_{cat}·s) and a lifetime of, at least, 60 h on stream in a continuous operation mode. For the prepared Ni-Beta catalysts, the productivity to liquids at the standard reaction conditions ($T=120^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}}=35\text{ bar}$, $P_{\text{ethyl}}=26\text{ bar}$, $\text{WHSV}=2.1\text{ h}^{-1}$) followed a trend with Ni loading similar to that found for conversion, that is, it increased up to a Ni content of 3.8 wt% and then remained nearly constant reaching a maximum value of 2.2 mmol/(kg_{cat}·s) at higher metal loadings (Figure 5.8). This value represents only about 45% of the project's target.

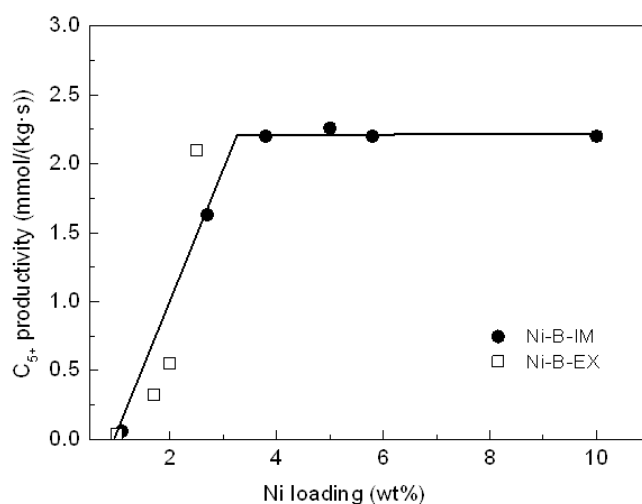


Figure 5.8. Influence of Ni loading on the productivity to liquid oligomers for Ni-beta catalysts. Reaction conditions: $T = 120^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 35$ bar, $P_{\text{ethyl}} = 26$ bar, $\text{WHSV} = 2.1 \text{ h}^{-1}$.

In an attempt to improve the productivity to liquids, additional optimization experiments were carried out with the most active Ni-B-IM-4 sample on which 5 wt% Ni was impregnated. The operating conditions were varied in a relatively wide range in runs lasting ca. 8 h: $T = 50^{\circ}\text{C} - 230^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{total}} = 8 - 35$ bar, $P_{\text{ethyl}} = 7 - 26$ bar, and $\text{WHSV} = 1.4 - 13.8 \text{ h}^{-1}$. This study revealed a maximum initial, that is, after 2 h on stream, productivity to liquids of $4.5 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ (90% of the target) at $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{total}} = 35$ bar, $P_{\text{ethyl}} = 26$ bar, and $\text{WHSV} = 10.8 \text{ h}^{-1}$. However, under these conditions, the catalyst experienced a gradual loss of activity during the initial reaction stages and then reached a pseudo-steady productivity value of ca. $3 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ after 6 h on stream. On the other hand, the maximum productivity that could be attained on this catalyst without any evidence of deactivation during the ca. 8 h runs was $2.6 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ at $T = 230^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{total}} = 35$ bar, $P_{\text{ethyl}} = 26$ bar, and $\text{WHSV} = 2.1 \text{ h}^{-1}$. This productivity to liquids was still far from the target, and consequently, further efforts in the project were concentrated on the optimization of Ni-SiO₂-Al₂O₃ and Ni-Al-MCM-41 catalysts, as it will be discussed in the following sections.

5.3.2. Ni-SiO₂-Al₂O₃ catalysts

A series of Ni-SiO₂-Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation of several commercial silica-aluminas differing in chemical composition and texture at two levels of Ni loading, namely 2 and 6 wt% (nominal). The nomenclature and main physicochemical properties of SiO₂-Al₂O₃ supports and Ni-SiO₂-Al₂O₃ catalysts are

listed in Table 5.2. Siral-30 (supplied as silica-alumina hydrate, with alumina being in the form of boehmite) and Siralox-30 were obtained from Sasol Materials, while ASA-25 and ASA-13 having lower Al contents and higher BET surface areas were supplied by Crossfield. The total pore volume did not differ much for the different silica-alumina carriers (0.6-0.7 cm³/g) with most of the pores falling in the mesopore range. Moreover, the ASA supports and their corresponding catalysts contained a higher density of Brønsted acid sites, as measured by FTIR-pyridine.

Table 5.2. Properties of commercial silica-alumina supports and Ni-SiO₂-Al₂O₃ catalysts.

Support	Catalyst	Chemical composition ^a		Textural properties ^b		Brønsted acidity ^c (μmol _{py} /g _{cat})
		Si/Al ratio	Ni (wt%)	BET (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	
		Siral-30	-	0.33	-	
Siralox-30	-	0.33	-	192	0.622	22
ASA-25	-	2.40	-	365	0.698	54
ASA-13	-	5.00	-	488	0.680	64
Siral-30	Ni(2.2)-Sir30	0.33	2.2	424	0.839	16
	Ni(6.5)-Sir30	0.32	6.5	399	0.799	14
Siralox-30	Ni(2.1)-Slox30	0.33	2.1	219	0.697	21
	Ni(5.5)-Slox30	0.33	5.5	180	0.596	16
ASA-25	Ni(2.9)-ASA25	2.50	2.9	266	0.628	32
	Ni(6.4)-ASA25	2.50	6.4	256	0.482	23
ASA-13	Ni(1.7)-ASA13	5.40	1.7	461	0.730	46
	Ni(6.2)-ASA13	5.30	6.2	421	0.673	32

^a Chemical composition determined by chemical analysis (ICP-OES).

^b From N₂ adsorption (-196°C). TPV is the total pore volume obtained with the BJH formalism applied to the adsorption branch of the isotherm.

^c Density of Brønsted acid sites measured by FTIR of adsorbed pyridine at a desorption temperature of 150°C.

The incorporation of Ni generally provoked a modest decrease in the BET area of the silica–alumina supports as well as in the Brønsted acidity, which becomes more notorious at greater Ni contents. The decrease in the Brønsted acid site density was, at a constant Ni loading, higher for the catalysts based on the silica–aluminas supplied by Crossfield (ASA) having higher Si/Al ratios. No diffractions related to bulk NiO were

evidenced by XRD for the catalysts loaded with 2 wt% Ni. By contrast, characteristic reflections for the NiO phase were detected at higher Ni loadings (6 wt%) for the catalysts based on Silarox-30 and ASA supports but were absent for that prepared from Siral-30. This indicates that a better dispersion of the Ni species can be achieved when the alumina phase in the carrier at the impregnation stage is boehmite (AlOOH or hydrated alumina), as in Siral-30, instead of the oxidic Al₂O₃ form. This fact is probably due to a stronger interaction of the Ni precursor with the hydrated alumina surface containing a higher concentration of surface –OH groups acting as *anchoring* points for cationic Ni species and inhibiting the formation of relatively large NiO clusters during the calcination step.

Preliminary experiments performed at different reaction temperatures in the 50–220°C range revealed a maximum productivity to liquid oligomers at 120°C ($P_{\text{total}}=35$ bar, $P_{\text{ethyl}}=26$ bar, and $\text{WHSV}=2.1\text{ h}^{-1}$). The productivity-temperature dependence is exemplified for the Ni(2.1)-Slox30 catalyst in Figure 5.9. Therefore, the catalytic performance of the prepared Ni-SiO₂-Al₂O₃ catalysts was compared at the optimum reaction temperature of 120°C.

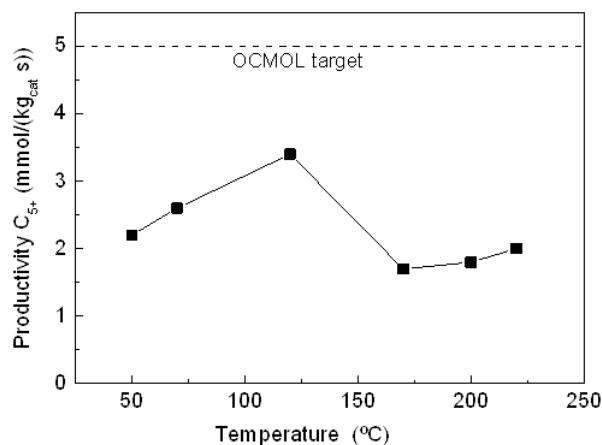


Figure 5.9. Productivity to liquid oligomers as a function of reaction temperature for the Ni(2.1)-Slox30 catalyst. Conditions: $P_{\text{total}}=35$ bar, $P_{\text{ethylene}}=26$ bar, and $\text{WHSV}=2.1\text{ h}^{-1}$.

Under these conditions, all the catalysts displayed a stable activity in experiments lasting 8–12 h. In general, a higher productivity to liquids was obtained for catalysts loaded with 6 wt% Ni. Among the different Ni-SiO₂-Al₂O₃ catalysts prepared, those based on Siralox-30 were, by far, the most productive to liquid oligomers, with sustained values of around 3.5 mmol/(kg_{cat}·s) at 120°C and WHSV of 2.1 h⁻¹ during 8–

12 h on stream. The reasons for the higher oligomerization activity of the Siralox-30 catalysts remain, at present, unclear. Indeed, these catalysts were characterized by relatively low specific surface areas and Brønsted acidities as compared to the other silica–aluminas (Table 5.2). Increasing WHSV from 2.1 to 5.1 h⁻¹ increased the productivity of Ni(2.1)-Slox30 catalyst to 5.6 mmol/(kg_{cat}·s) and hence to values above the OCMOL target. Therefore, an extended run was carried out at the aforementioned conditions in order to assess the stability of the catalyst with time on stream (TOS). The results of this extended run are shown in Figure 5.10. As seen there, productivities to liquids above the target value were obtained during the first 35 h on stream. At higher reaction times, the productivity slightly declined below the targeted value of 5 mmol/(kg_{cat}·s) and reached ca. 4.5 mmol/(kg_{cat}·s) after 60 h. Nevertheless, an average productivity slightly above the target, 5.2 mmol/(kg_{cat}·s), was obtained during the whole extended run.

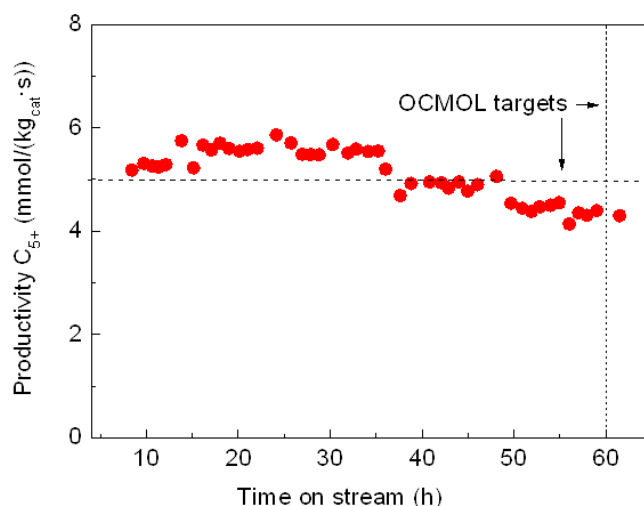


Figure 5.10. Extended run showing the evolution of the productivity to liquid oligomers with time for Ni(2.1)-Slox30 catalyst at the reaction conditions of T= 120 °C, P_{total}= 35 bar, P_{ethyl}= 26 bar WHSV= 5.1 h⁻¹.

5.3.3. Ni-Al-MCM-41 catalysts

For this study, Ni-Al-MCM-41 catalysts with different Ni loading (1-10 wt%) and atomic Si/Al ratio (14-43) were prepared by incipient wetness impregnation with nickel nitrate solutions in ethanol. For the support with Si/Al= 14, an additional catalyst was also prepared by ionic exchange (sample Ni(1.3)-M41(14)-ex). After impregnation or ionic exchange the samples were dried and finally calcined in air at 500°C for 3 h. The

nomenclature and main physicochemical properties of the Al-MCM-41 carriers and corresponding Ni-Al-MCM-41 catalysts are summarized in Table 5.3.

Table 5.3. Nomenclature and physicochemical properties of Al-MCM-41 supports and Ni-Al-MCM-41 catalysts.

Sample	Atomic Si/Al ratio	Ni loading (wt%)	B.E.T. area (m ² /g)	APD ^a (nm)	Brønsted acidity ^b (μmol _{py} /g _{cat})
M41(14)	14	-	923	3.4	64
M41(22)	22	-	968	3.4	52
M41(43)	43	-	1017	3.3	39
Ni(1.3)-M41(14)-ex	14	1.3	904	3.3	43
Ni(1.3)-M41(14)-im	14	1.3	901	3.2	51
Ni(2.8)-M41(14)-im	14	2.8	880	3.2	34
Ni(5.2)-M41(14)-im	14	5.2	829	3.2	36
Ni(9.8)-M41(14)-im	14	9.8	781	3.2	32
Ni(5.4)-M41(22)-im	22	5.4	861	3.4	23
Ni(5.0)-M41(43)-im	43	5.0	908	3.2	23

^a APD: Average pore diameter obtained by applying the BJH formalism to the adsorption branch of the N₂ adsorption isotherms measured at -196°C.

^b Amount of Brønsted acid sites determined by FTIR of adsorbed pyridine at a desorption temperature of 150°C.

All the materials displayed very high specific surface areas (> 800 m²/g) and average pore diameters of 3.3 ± 0.1 nm. Low-angle XRD and TEM measurements indicated that in all catalysts the ordered mesoporous structure was well preserved after incorporation of nickel and calcination. Moreover, no diffraction peaks of bulk NiO were detected by XRD in the high angle range even for the highly loaded catalysts, indicating a very high dispersion of the Ni species in these materials. In fact, very small NiO nanoparticles located inside the mesopores with a uniform size of about 3 nm were observed by TEM, as illustrated in Figure 5.11 for the Ni(5.2)-M41(14)-im sample. It can also be seen in Table 5.3 that loading of Ni species reduced the density of Brønsted acid sites initially present in the Al-MCM-41 support. The reduction in Brønsted acidity can be mostly related to a partial exchange of protons (H⁺) in Al-MCM-41 by Ni²⁺ species, though a certain blockage of acid sites at high loadings by NiO nanoparticles encapsulated in the mesopores is not discarded.

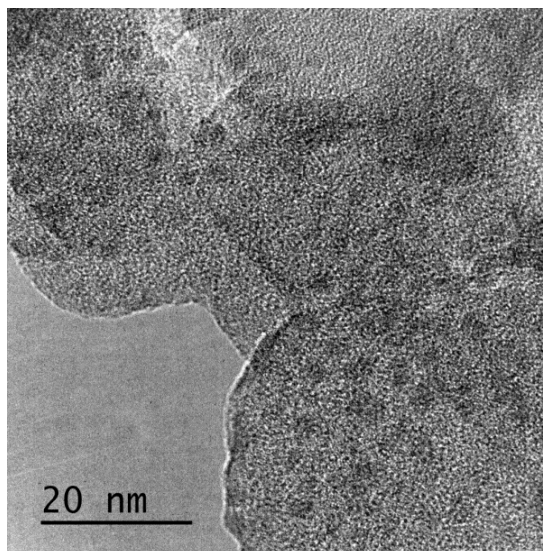


Figure 5.11. Representative TEM image showing the presence of uniform NiO nanoparticles in the Ni(5.2)-M41(14)-im catalyst.

The Ni-Al-MCM-41 catalysts were evaluated for the continuous oligomerization of ethylene in a fixed bed reactor. No deactivation was observed for any of the catalysts in runs lasting ca. 8 h under the investigated reaction conditions. First, the influence of the method of Ni incorporation and Ni loading was studied for the series of catalysts prepared from the Al-MCM-41 carrier with Si/Al= 14. The ethylene conversion and the productivity to liquid oligomers obtained with these catalysts at $T= 120^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}}= 35$ bar, $P_{\text{ethyl}}= 26$ bar, and $\text{WHSV}= 2.1 \text{ h}^{-1}$ are presented in Figure 5.12 as a function of Ni content.

As observed in Figure 5.12a, at equivalent Ni loading (1.3 wt%) the catalyst prepared by impregnation was significantly more active than that obtained by ionic exchange, despite the later contained a higher proportion of Ni^{2+} species in exchange positions, as inferred from the larger decrease in Brønsted acidity (Table 5.3) as well as from H_2 -TPR measurements (not shown). This result suggests, in contrast to the general believe, that ion-exchanged Ni cations are not the only active species in Ni-Al-MCM-41 catalysts, and calls for a more thorough characterization study in order to further elucidate the nature of the active nickel sites in these materials. For the impregnated series, nearly 100% ethylene conversion was obtained under the studied conditions for Ni loadings of 5 wt% and above. The fact that a maximum catalytic activity was obtained for catalysts with Ni contents well above the maximum theoretical exchange capacity of the Al-MCM-41 carrier further questions the assignment of cationic Ni in

exchange positions as the only active nickel species in these catalysts. The selectivity to C₅₊ oligomers increased with Ni loading up to 5 wt%, reaching a value as high as ca. 90% at the studied conditions. Most of the C₅₊ oligomers fell within the gasoline range (C₅-C₁₀) irrespective of Ni loading. The degree of branching for the most abundant C₈ and C₁₀ gasoline-range oligomers was very high (>0.9) and hardly changed with the Ni content. As seen in Figure 5.12b, the productivity to liquid oligomers followed a similar trend to that of conversion as a function of Ni loading. In that case, a maximum productivity to liquids of 3.8 mmol/(kg_{cat}·s) was obtained at Ni loadings of 5-10 wt%. On the other hand, for catalysts containing 5 wt% Ni prepared by impregnation, the Si/Al ratio of the starting Al-MCM-41 material had a minor effect on the catalytic performance of the Ni-Al-MCM-41 catalysts, with productivities to liquid oligomers of 3.8-3.9 mmol/(kg_{cat}·s).

At the investigated operating conditions, the maximum productivity to liquids for the most active Ni-Al-MCM-41 catalysts discussed earlier, that is, (3.8-3.9 mmol/(kg_{cat}·s)) did not reach the targeted value of 5 mmol/(kg_{cat}·s). Therefore, additional experiments were performed in order to assess the impact of reaction temperature and WHSV on productivity for the most active Ni(5.2)-M41(14)-im catalyst. From this study, a maximum productivity to liquids of ca. 6.5-7 mmol/(kg_{cat}·s) could be obtained at a reaction temperature of 120°C and WHSV of 4 h⁻¹ during 8 h on stream. This productivity was about 30-40% higher than the targeted value of 5 mmol/(kg_{cat}·s). More importantly, an average productivity above the target could be sustained for a reaction period of at least 60 h, as ascertained in an additional extended run (Figure 5.13), thus also accomplishing the catalyst lifetime target initially established in the project for the development of an efficient ethylene oligomerization catalyst.

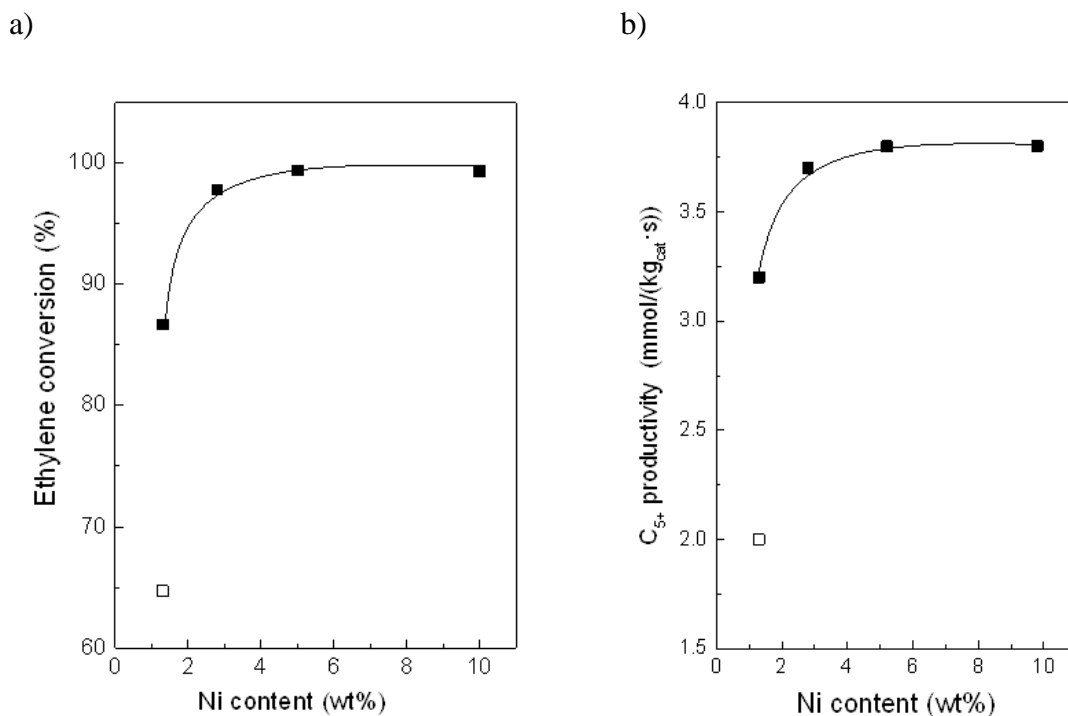


Figure 5.12. Influence of Ni loading on ethylene conversion (a) and productivity to liquid oligomers (b) for Ni-Al-MCM-41 catalysts (Si/Al= 14) prepared by either ionic exchange (open symbol) or impregnation (closed symbol). Reaction conditions: T= 120°C, P_{tot}= 35 bar, P_{ethyl}= 26 bar, and WHSV= 2.1 h⁻¹.

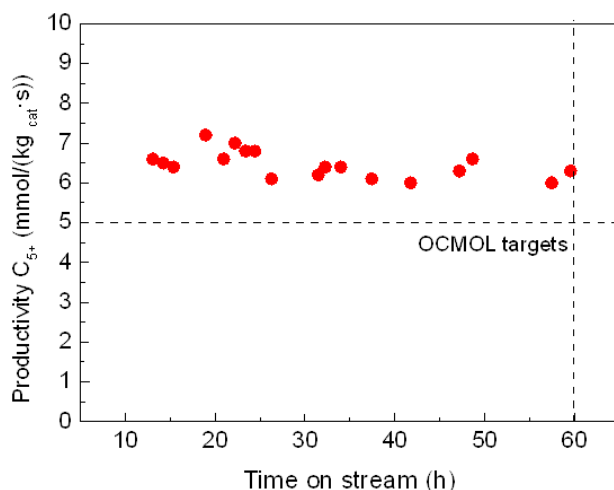


Figure 5.13. Evolution of the productivity to liquid oligomers with time for the Ni(5.2)-M41(14)-im catalyst at T= 120°C, P_{total}= 35 bar, P_{ethyl}= 26 bar, and WHSV= 5.1 h⁻¹.

5.4. Tolerance of Ni-based catalysts to feed impurities

An assessment of the effect on the oligomerization performance of the main impurities in the ethylene stream from the OCM reactor, even after separation, was a critical issue for the overall OCMOL process integration. The tolerance of the Ni-based catalysts to potential poisons in the OCM effluent will largely determine the requirements and the particular technologies to be applied in the previous separation steps before the ethylene-rich stream enters the oligomerization reactor. Among the impurities present in the OCM effluent, CO and CO₂ were identified as the most critical for the performance of Ni-based oligomerization catalysts. In a preliminary study, it was found that methane, a by-product of the OCM reaction, had no appreciable effect, at least in concentrations of 12–37 vol%, on the catalytic performance of Ni-based catalysts, acting as a simple diluent in the oligomerization reactor.

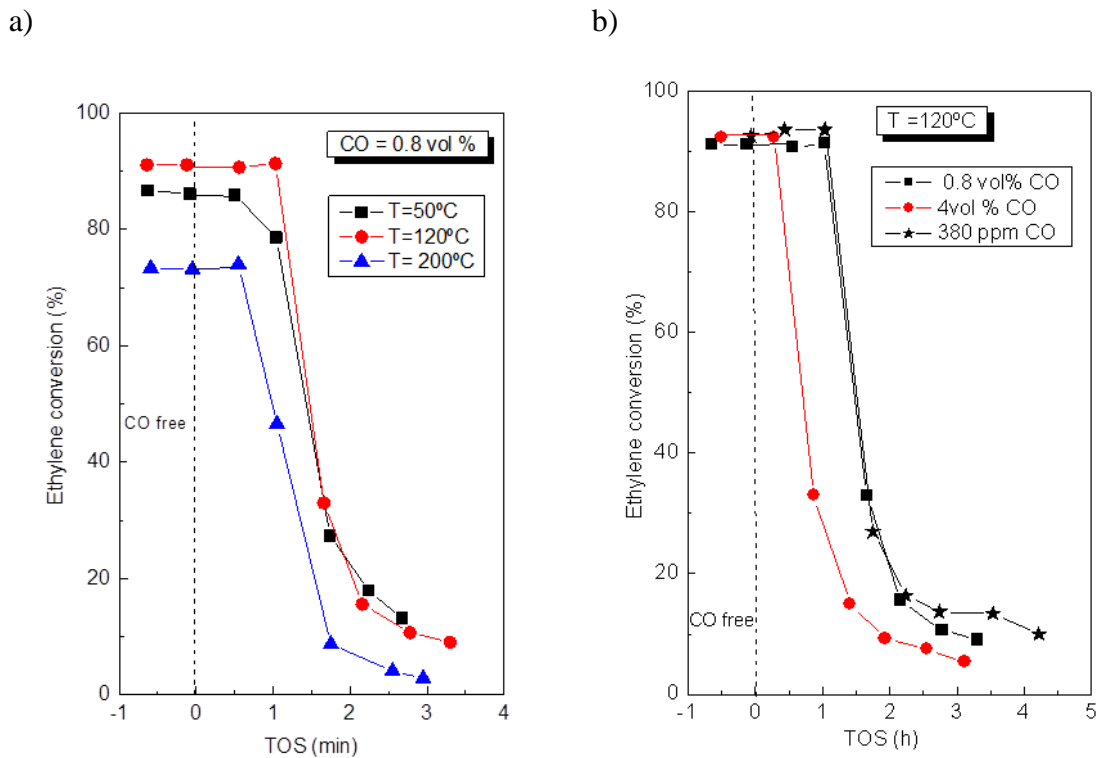


Figure 5.14. Ethylene conversion as a function of time on stream (TOS) obtained for a Ni-SiO₂-Al₂O₃ catalyst in the absence (TOS < 0) and presence (TOS > 0) of CO at different temperatures and constant CO concentration of 0.8 vol% (a) and at 120°C and different CO concentration levels (b). Reaction conditions: P_{total}=35 bar, P_{ethylene}=20.5 bar, WHSV=2.2 h⁻¹.

The study of the effect of CO and CO₂ in the ethylene feed was performed using an amorphous Ni-SiO₂-Al₂O₃ catalyst prepared by impregnation with a Ni content of

2.1 wt%. This catalyst did not experience any appreciable deactivation in experiments lasting about 8 h using pure ethylene feed at the reaction conditions employed in the poisoning study.

First, the impact of CO was addressed according to the following experimental protocol. Initially, a CO-free ethylene/Ar/N₂ gas mixture was fed to the reactor, Ar being used as internal standard for GC analyses and N₂ as balance gas to maintain the ethylene partial pressure constant at the desired value. When a steady-state behavior was reached at a certain reaction temperature, the CO-free feed mixture was replaced by an ethylene/Ar/N₂/CO mixture. In the CO-containing feed mixture, the N₂ flow was modified in order to maintain the ethylene pressure at the same value as in the CO-free experiments ($P_{\text{ethyl}} = 20.5$ bar). Figure 5.14 shows the effect of CO on the ethylene conversion over the Ni–SiO₂–Al₂O₃ catalyst at different reaction temperatures, that is, 50°C, 120°C, and 200°C, and CO concentrations, that is, 0.038, 0.8, and 4.0 vol%. As seen in the figure, the presence of CO in the ethylene feed produced a drastic decline of the ethylene conversion from 70% to 95%, depending on reaction temperature, to below 15%. Increasing the CO concentration from 380 ppm to 4.0 vol% had minor effect on the deactivation rate of the catalyst, though the deactivation started the earliest at the highest CO concentration of 4.0 vol%. Such CO-induced catalyst deactivation was seen to be nearly reversible. Thus, reactivation of the poisoned catalyst in flowing dry N₂ at 300°C followed by reaction with a CO-free ethylene feed restored about 85-90% of the initial catalyst activity, suggesting that the loss of activity was likely due to a strong adsorption of CO on the nickel sites.

Besides CO, the presence of CO₂ in the ethylene feed stream was also seen to affect the stability of the catalyst with TOS. In this case, the investigation was performed at $T = 120^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 35$ bar, $P_{\text{ethyl}} = 15$ bar, $\text{WHSV} = 2.1 \text{ h}^{-1}$, and CO₂ concentrations of 1.6 and 4.0 vol%. The evolution with time of the relative catalyst activity X_t/X_0 , where X_t is the ethylene conversion at a reaction time t in the presence of CO₂ and X_0 is the conversion in the absence of CO₂, is shown in Figure 5.15. A gradual loss of the activity with time was evidenced in the presence of CO₂. The poisoning effect of CO₂ was more drastic with increasing its concentration in the feed from 1.6 to 4 vol%. Nonetheless, the detrimental effect of CO₂ on catalyst stability was, at

equivalent concentration and reaction conditions, less pronounced than that observed for CO.

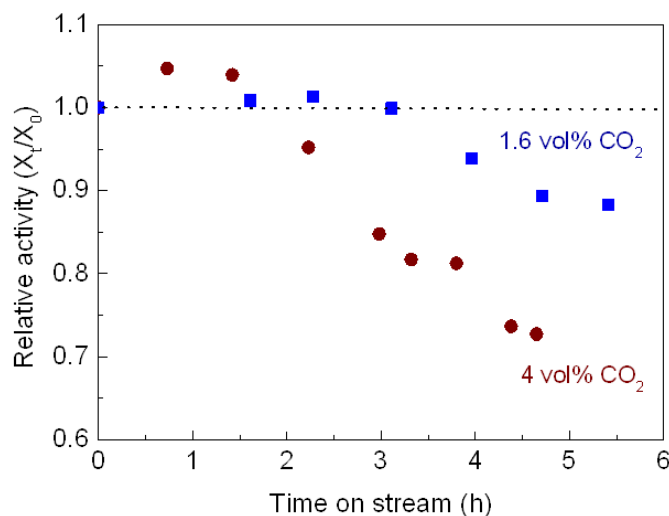


Figure 5.15. Influence of CO₂ on the activity of a Ni-SiO₂-Al₂O₃ catalyst for the oligomerization of ethylene at 120°C, 35 bar total pressure, 15 bar ethylene partial pressure, and 2.1 h⁻¹ WHSV.

The aforementioned results clearly indicated that both CO and CO₂ dramatically reduced the stability with time of the Ni-based catalysts and should, thus, be removed from the ethylene stream before entering the oligomerization reactor.

5.5. Conclusions

The three nickel-based catalysts developed in the project, namely, Ni-beta, Ni-SiO₂-Al₂O₃, and Ni-Al-MCM-41, displayed high activity and stability during the oligomerization of ethylene under suitable reaction conditions. The stability of these catalysts can be mostly related to the presence of mesopores favoring the mass transport of liquid, and branched, oligomers. The nanocrystalline character of the beta zeolite, with an average crystallite size of 25 nm, and the mesoporosity associated to the interparticle space is the key for the improved stability of the developed Ni-beta catalysts with respect to purely microporous Ni-zeolites reported in previous studies. At a given reaction condition, the activity of Ni-beta and Ni-MCM-41 catalysts was largely determined by the nickel loading. For both catalysts, optimum catalytic performance was obtained at a Ni loading of ca. 5 wt% introduced by incipient wetness impregnation with nickel nitrate solutions. Higher Ni loadings did not result in an improved catalytic

activity either due to the formation of inactive bulk-like NiO particles located on the external surface of the beta crystallites in Ni-beta or to partial blockage of pores by very small NiO nanoparticles with a size of ca. 3 nm that are confined within the mesopores in Ni–Al-MCM-41. For silica–alumina-based catalysts, the content and chemical nature of the alumina phase, that is, boehmite, Al₂O₃, and the textural properties were more influential factors than Ni loading (in the 2–6 wt% range).

The activity of Ni-beta correlated well with the concentration of isolated Ni²⁺ cations in exchange positions, suggesting that these are the active nickel species for activation and true oligomerization of ethylene. An exhaustive in situ FTIR study of CO adsorption and CO-ethylene co-adsorption performed in the context of OCMOL provided further support to this assignment and discarded low-valent Ni⁺ ions as the active sites, in contrast to the most generalized opinion. In the case of Ni–Al-MCM-41 catalysts, however, the fact that the maximum activity was attained at Ni loadings (5 wt%) well above the maximum exchange capacity of the Al-MCM-41 support suggested that ion-exchanged Ni cations are not the only active species in these catalysts. This result, which contrasts the general belief, calls for additional studies aiming at elucidating the nature of Ni sites in Ni–Al-MCM-41 systems.

Under conditions of high ethylene conversion (> 95%), high selectivity to liquid (C₅₊) oligomers was achieved over the three optimized Ni-based catalysts. Gasoline-range oligomers (C₅-C₁₂) were the predominant liquid products. For instance, this fraction represented about 80% of the liquids in Ni-beta (5 wt% Ni) at 120°C. Oligomers with more than 6 carbon atoms contained a high proportion of branched products (typically > 85%) as a result of acid-catalyzed co-oligomerization and isomerization reactions occurring on the acidic supports. Thus, the C₈-C₁₂ fraction obtained on these catalysts could be suitably used, after a simple hydrogenation step, as a high-octane synthetic gasoline component.

Besides the chemical composition of the catalysts, the reaction conditions and, more specifically, the temperature and space velocity, had a major influence on the activity and productivity to liquid oligomers. At optimum reaction conditions and catalyst composition (in the range studied here), a higher productivity to liquid oligomers was obtained for Ni-Al-MCM-41 as compared to Ni-SiO₂-Al₂O₃ and Ni-beta, the less active. In fact, a productivity to liquids above 6 mmol/(kg_{cat}·s) could be

sustained in an extended run lasting 60 h over the most active Ni-Al-MCM-41 sample (5 wt% Ni, impregnation) at 120°C, total pressure of 35 bar, ethylene partial pressure of 26 bar, and WHSV of 4 h⁻¹. Therefore, the optimized Ni-Al-MCM-41 catalyst accomplished the productivity and lifetime targets initially established in the OCMOL proposal for the oligomerization sub-project.

Finally, tolerance studies performed with a reference Ni-SiO₂-Al₂O₃ catalyst revealed that the catalyst stability with time becomes severely affected by the presence of CO or CO₂ in the ethylene feed. These compounds, and particularly CO, acted as strong poisons for the Ni-based catalyst drastically reducing its lifetime. It is, thus, concluded that both impurities should be removed from the ethylene-rich stream in previous separation steps before entering the oligomerization reactor.

Acknowledgment

This work was undertaken in the context of the project OCMOL (“Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids”). OCMOL is a Large Scale Collaborative Project supported by the European Commission in the 7th Framework Programme (GA no. 228953). For further information about OCMOL, see: <http://www.ocmol.eu> or <http://www.ocmol.com>.

5.6. References

- [1] T. Mokrani, M. Scurrall, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 51 (2009) 1-145.
- [2] BP Statistical Review of World Energy, June 2013 (www.bp.com/statisticalreview).
- [3] EU Project OCMOL (Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids), 7th Framework Programme (GA n° 228953), see <http://www.ocmol.eu> or <http://www.ocmol.com>.
- [4] D.S. McGuinness, *Chem. Rev.* 111 (2011) 2321–2341.
- [5] V. Hulea, F. Fajula, *J. Catal.* 225 (2004) 213-222.
- [6] J. Heveling, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 126-127.
- [7] J. Heveling, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrall, *Appl. Catal. A* 173 (1998) 1-9.
- [8] J. Heveling, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrall, *Appl. Catal. A* 248 (2003) 239-248.
- [9] M. Lallemand, O.A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F.Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal. A* 338 (2008) 37-43.
- [10] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal. A* 301 (2006) 196-201.
- [11] A.M. Al-Jarallah, J.A. Anabtawi, A.A.B. Siddiqui, A.M. Aitani, A.W. Alsadoun, *Catal. Today* 14 (1992) 1-121.

- [12] J.R. Sohn and A. Ozaki, *J. Catal.* 59 (1979) 303-310.
- [13] J.R. Sohn and A. Ozaki, *J. Catal.* 61 (1980) 29-38.
- [14] J. Heveling, A. Van Der Beek, M. De Pender, *Appl. Catal.* 42 (1988) 325-336.
- [15] F.T.T. Ng, D.C. Creaser, *Appl. Catal. A* 119 (1994) 327-339.
- [16] M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5664-5672.
- [17] J.R.Sohn, W.C.Park, S.-E. Park, *Catal. Lett.* 81 (2002) 259-264.
- [18] M.D. Heydenrych, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrrell, *J. Catal.* 197 (2001) 49-57.
- [19] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 1078-1082.
- [20] A. Lacarriere, J. Robin, D. Świerczyński, A. Finiels, F. Fajula, F. Luck, V. Hulea, *ChemSusChem* 5 (2012) 1787-1792.
- [21] L. Bonneviot, D. Olivier, M. Che, *J. Mol. Catal.* 21 (1983) 415-430.
- [22] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20360-20364.
- [23] A. Corma, *J. Catal.* 216 (2003) 298-312.
- [24] J.R. Sohn, J.H. Park, *Appl.Catal. A* 218 (2001) 229-234.
- [25] R.L. Espinoza, C.J. Korf, C.P. Nicolaidis, R. Snel, *Appl.Catal.* 29 (1987) 175-184.
- [26] R.L. Espinoza, R. Snel, C.J. Korf, C.P. Nicolaidis, *Appl.Catal.* 29 (1987) 295-303.
- [27] R.L. Espinoza, C.P. Nicolaidis, C.J. Korf, R. Snel, *Appl.Catal.* 31 (1987) 259-266.
- [28] J. Heveling, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrrell, *Catal. Lett.* 95 (2004) 87-91.
- [29] J.Heveling, C.P. Nicolaidis, *Catal. Lett.* 107 (2006) 117-121.
- [30] M. Hartmann, A. Pöppl, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9906-9910.
- [31] T. Cai, D. Cao, Z. Song and L. Li, *Appl. Catal. A* 95 (1993) L1-L7.
- [32] T. Cai, *Catal. Today* 51 (1999) 153-160.
- [33] I.V. Enev, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, *J. Catal.* 89 (1984) 470-477.
- [34] A. Martínez, M.A. Arribas, P. Concepción, S. Moussa, *Appl. Catal. A* 467 (2013) 509-518.

Capítulo 6:

***Heterogeneous oligomerization
of ethylene to liquids on
bifunctional Ni-based catalysts:
The influence of support
properties on nickel speciation
and catalytic performance***

En este capítulo 6 se presenta un estudio comparativo del comportamiento catalítico para la oligomerización de etileno en catalizadores heterogéneos bifuncionales basados en Ni (aprox. 5% en peso) disperso en tres soportes de aluminosilicato con distintas propiedades estructurales, texturales y ácidas. En concreto, se emplearon como soportes zeolita Beta nanocrystalina, Al-MCM-41 y una sílice-alúmina comercial (Siralox-30). Se investigó la naturaleza de las especies de Ni y su relación con la actividad catalítica en función de las características del soporte ácido. Este capítulo se presenta en forma de artículo científico bajo el título:

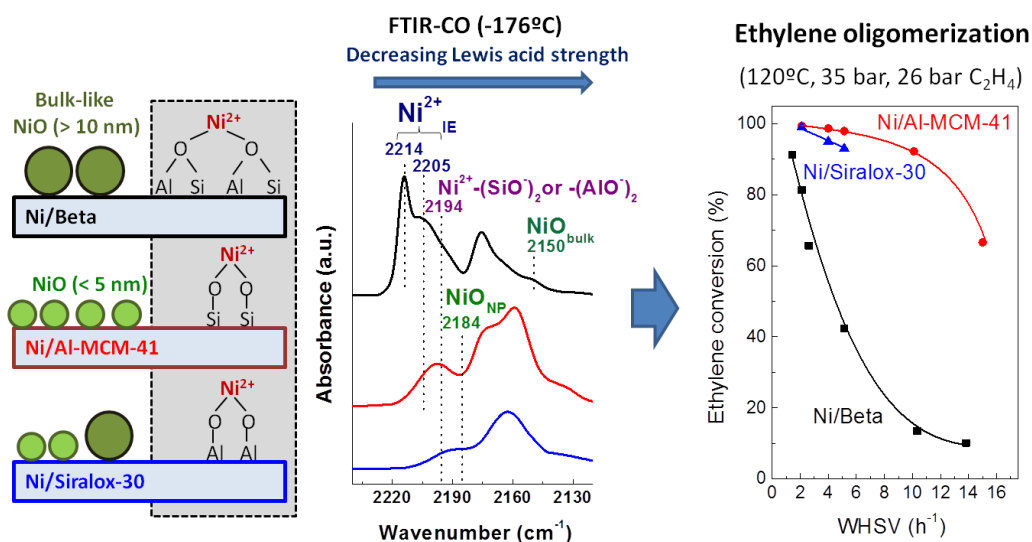
Heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids on bifunctional Ni-based catalysts: The influence of support properties on nickel speciation and catalytic performance

Sara Moussa, Maria A. Arribas, Patricia Concepción, Agustín Martínez

Reproduced with permission from Catalysis Today 277 (2016) 78-88.

Copyright 2015 Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.032>



Abstract

In this work we present a comparative study of the catalytic performance for the heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids of bifunctional catalysts comprising Ni (ca. 5 wt%) impregnated on three aluminosilicate supports exhibiting distinct acidic, textural, and structural properties. Specifically, a nanocrystalline Beta zeolite, a mesostructured Al-MCM-41 sample, and a commercial silica-doped alumina (Siralox-30) were employed as supports. The materials were characterized by ICP-OES, XRD, N₂-physisorption, FTIR-pyridine, ²⁷Al MAS NMR spectroscopy, electron microscopy (HAADF-STEM, TEM), and low-temperature FTIR-CO. The characterization results revealed significant differences in the nickel speciation depending on the support identity. Thus, while isolated Ni²⁺ cations in ion exchanged positions were the prevailing species on the zeolitic Ni/Beta catalyst, Ni²⁺ interacting with weakly acidic surface hydroxyl groups (i.e. silanols and aluminols) and under-coordinated Ni²⁺ on the surface of sub-5 nm NiO nanoparticles predominated on Ni/Al-MCM-41 and Ni/Siralox-30 catalysts. In the absence of appreciable deactivation the latter two catalysts displayed significantly higher catalytic activity (related to the Ni sites), thus questioning the general believe that ion exchanged Ni²⁺ cations are the unique active Ni species in Ni-based catalysts. On the other hand, the higher density and strength of the Brønsted acid sites in Ni/Beta determined a higher selectivity to the targeted liquid (C₅₊) oligomers and a higher degree of branching (i.e. higher octane-number) of the gasoline-range product in comparison to the amorphous catalysts. The C₅₊ productivity, however, was maximum for the most active Ni/Al-MCM-41 catalyst, reaching values as high as 12 mmol/(Kg_{cat}·s).

6.1. Introduction

The oxidative coupling of methane (OCM) to ethylene followed by its oligomerization (OLI) to clean liquid fuels and chemicals is an attractive gas-to-liquid route particularly suited for the valorization of stranded and unconventional (e.g. shale gas) natural gas reserves where the construction of capital-intensive Fischer-Tropsch synthesis or methanol synthesis plants becomes unaffordable [1]. A major challenge in this alternative OCM+OLI route that would speed up its chance for industrial implementation is the replacement of the homogeneous transition metal (i.e. Ni, Co, Cr, Fe, etc.) complexes currently used as catalysts in commercial ethylene oligomerization processes [2] by more robust and “greener” heterogeneous catalysts.

In this respect, bifunctional solid catalysts comprising Ni ions loaded on acidic mesoporous aluminosilicates such as amorphous silica-aluminas [3-5] and ordered Al-MCM-41 [6-8] and Al-SBA-15 [9] materials are regarded as the most promising candidates for catalyzing the oligomerization of ethylene at mild conditions. Conversely to these mesoporous catalysts, Ni loaded on purely microporous zeolites such as X [10], Y [11,12] and MCM-22 [13] typically suffer from a rapid deactivation as bulky oligomers accumulate and remain trapped in the zeolitic micropores blocking the further access of reactants to the active sites. Recently, we have reported a new Ni-zeolite ethylene oligomerization catalysts based on a nanocrystalline zeolite Beta comprising relatively uniform intercrystal mesopores [14]. The absence of large cages in the Beta zeolite and the hierarchical-type porosity combining short-length micropores and interparticle mesopores promoted the fast diffusion of the heavier oligomers resulting in a stable catalytic performance during the oligomerization [14]. In these Ni-containing solid catalysts, the oligomerization of ethylene to liquids occurs through a cascade-type reaction where ethylene is first activated and oligomerized to short-chain linear α -olefins with an even number of carbon atoms on the Ni sites. The Ni-catalyzed oligomerization (so-called *true oligomerization*) is believed to occur through a coordination-insertion mechanism similar to that proposed for homogeneous organonickel systems [15]. In this line, Andrei et al. have recently proposed a mechanism involving the formation of metallacyclic intermediates that accounts for the product distribution observed in Ni-Al-SBA-15 catalysts [9]. Then, the primary C₄₊ olefins formed on the Ni sites are reacted on the Brønsted acid sites of the aluminosilicate

carrier promoting the formation of liquid (C₅₊) oligomers with increased degree of branching. Depending on the reaction conditions and catalyst acidity a certain amount of odd carbon numbered oligomers may also form *via* cracking of heavier olefins. The acid-catalyzed oligomerization is usually referred to as *hetero-oligomerization* route.

According to the above cascade-type reaction sequence, the activity (i.e. ethylene conversion) of the heterogeneous Ni-acid catalysts would be determined by the amount of accessible active Ni sites while the density and strength of the Brønsted acid sites and the porosity of the solid acid carrier would mostly govern the carbon-number distribution and structure of the final oligomers. Regrettably, the precise nature of the active Ni species is not exempt of controversy [16]. Thus, isolated Ni ions occupying exchange positions are generally proposed as the active sites for the Ni-catalyzed ethylene oligomerization whatever the acidic support used while bulk NiO particles are suggested to be inactive for the reaction [8,6]. The most controversial issue in the previous literature concerns the oxidation state of the active Ni ions. In this respect, monovalent Ni⁺ ions, which were detected in thermo-activated catalysts by means of room-temperature (RT) FTIR spectroscopy of adsorbed CO [5,17-19] and EPR measurements [17,18,20], have been generally assigned the role of active Ni sites. More recently, based also on RT FTIR-CO spectroscopic data, Lallemand et al. proposed both Ni⁺ and dehydrated Ni²⁺ ions as catalytic active sites in ethylene oligomerization on Ni-exchanged Al-MCM-41 and Y materials [21]. However, in our earlier work on Ni/Beta we demonstrated that the formation of Ni⁺ occurs by reduction of Ni²⁺ with CO during the RT FTIR-CO experiments and that Ni²⁺ species were the only ones detected when lowering the CO adsorption temperature from RT to -20°C [14]. In addition, co-adsorption CO-ethylene experiments followed by FTIR lead us to definitively assign Ni⁺ ions in Ni/Beta the role of mere spectators [14]. On the other hand, the concentration of paramagnetic Ni⁺ species detected by EPR (diamagnetic Ni²⁺ ions are silent to this technique) barely represented ca. 1-2% of the total Ni present in the investigated catalysts [20]. Therefore, in our opinion the results based on RT FTIR-CO and EPR are not conclusive at all leaving the issue of the nature of active Ni sites still an open question. In turn, the nickel speciation and hence the oligomerization activity of Ni-based catalysts is expected to be strongly influenced by the nature of the acidic carrier.

Generally, zeolites display higher ion exchange capacities than amorphous Al-MCM-41 and silica-alumina solids. This property should lead to a higher concentration of Ni cations occupying ion exchange positions (postulated as the active sites) in Ni-zeolite catalysts and, thus, to a higher activity for ethylene oligomerization. Unfortunately, the aforementioned deactivation typically observed for Ni-zeolite catalysts prevented a fair comparison of the catalytic performance for these three types of Ni-containing catalysts and hampered the establishment of clear structure-reactivity relationships. In this context, we here take advantage of the high stability exhibited by our nanocrystalline Ni/Beta catalysts to perform a comparative study of the nickel speciation (determined by low-temperature FTIR-CO) and catalytic performance for ethylene oligomerization of Ni (5 wt%) loaded on nanocrystalline Beta zeolite, Al-MCM-41, and a commercial amorphous silica-alumina (Siralox-30). The results from this study confront with the general believe of ion exchanged Ni cations as the only active nickel species and suggest a relevant role for other Ni species displaying milder Lewis acidity. In turn, differences in the carbon-number distribution and structure of the formed oligomers among the three investigated catalysts are discussed with respect to the acidity and porosity of the aluminosilicate carrier.

6.2. Experimental

6.2.1. Preparation of the Ni-containing catalysts

The following three supports were employed for preparing the Ni-based catalysts: a commercial nanocrystalline H-Beta zeolite (CP811, atomic Si/Al ratio of 12, Zeolyst International, mean crystallite size of ca. 25 nm [14], denoted as NB), a mesostructured Al-MCM-41 material with atomic Si/Al ratio of 13 (abbreviated here as AlM41) synthesized as reported in [22], and a commercial amorphous silica-doped alumina (Siralox-30, SiO₂:Al₂O₃= 30:70 by weight) provided by Sasol Materials. Then, nickel was loaded in a nominal amount of 5 wt% by incipient wetness impregnation of the pre-dried supports with either aqueous (for Beta and Siralox-30) or ethanolic (for Al-MCM-41) solutions of the Ni(NO₃)₂·6H₂O precursor (>97% purity, Sigma-Aldrich). This method of preparation and Ni loading were seen to maximize the activity of Ni-Beta [14] and Ni-Al-MCM-41 [23] catalysts in the oligomerization of ethylene at the same reaction conditions employed in the present study. Next to the impregnation the solids were dried overnight at 100°C and finally calcined in flowing air at 550°C for 3 h using

a heating rate of 1°C/min. The final catalysts are designated as 5Ni/Sup, where “Sup” stands for the nomenclature applied to each support as mentioned before.

6.2.2. Characterization techniques

The Ni content and bulk Si/Al ratio of supports and Ni-based catalysts were determined by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) in a Varian 715-ES spectrometer after dissolution of the solids in an acid mixture of HNO₃:HF:HCl in a 1:1:3 volume ratio.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded on a Philips X'Pert diffractometer using Ni-filtered monochromatic Cu K_α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). The diffractograms were recorded in the 2θ range of 1° - 70° with a step size of 0.03° and a scan time of 1 s per step.

Textural properties were derived from the N₂ adsorption isotherms measured at -196°C in an ASAP-2000 equipment (Micromeritics). Specific surface areas were calculated following the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, total pore volumes (TPV) were determined at a relative pressure of 0.99, and the pore size distributions were obtained by applying the Barrett-Joyner-Halenda and Kruk-Jaroniec-Sayari (BJH-KJS) method. Prior to the adsorption measurements, the samples were degassed at 400°C and vacuum overnight.

The acid properties of the bare supports and the Ni-containing catalysts were studied by FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine in a Nicolet 710 FTIR apparatus. To this purpose, self-supported wafers of 10 mg/cm² were prepared and degassed at 400°C overnight under dynamic vacuum (10⁻⁶ mbar). Then, 1.8·10³ Pa of pyridine were admitted to the IR cell and, after equilibration at room temperature (RT), the samples were degassed at different temperatures (150°C, 250°C, and 350°C), the corresponding spectrum recorded at RT after each desorption step, and the background spectrum subtracted. The concentrations of Brønsted and Lewis acid sites were obtained from the integrated areas of the IR pyridine bands at ca. 1450 and 1545 cm⁻¹, respectively, using the molar extinction coefficients reported by Emeis [24].

High angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) and transmission electron microscopy (TEM) images were obtained on a JEOL JEM-2100F apparatus operated at 200 keV. The instrument was fitted with

an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector for elemental analysis. Prior to microscopy observation, the samples were prepared by dispersing the catalysts in ethanol under ultrasonication. Afterwards, a drop was extracted and deposited on a holey carbon-coated copper grid and evaporated under ambient conditions. Fast Fourier Transform (FFT) analyses of lattice-resolved TEM images were carried out by the image analysis software Gatan Digital Micrograph, allowing measuring the NiO crystals interplanar distances.

Solid-state ^{27}Al MAS NMR spectra were recorded at room temperature in a Bruker AV-400WB spectrometer operating at 104.2 MHz and equipped with a 4mm Bruker BL4 mm probe. Samples were packed into zirconia rotors and spun at the magic angle spinning (MAS) at 10 kHz. The ^{27}Al NMR spectra were acquired with pulses of 0.5 μs corresponding to a flip angle of $\pi/18$ and chemical shifts were referred to a 0.1M aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

The nature and oxidation state of Ni species was studied by in situ FTIR spectroscopy of adsorbed CO. The FTIR-CO spectra were recorded at -176°C in a Nexus 8700 FTIR spectrometer using DTGS detector and acquiring at 4 cm^{-1} resolution. For the IR studies, samples were pressed into self-supported wafers of ca. 10 mg/cm^2 and introduced in an IR cell allowing in situ treatments in controlled atmospheres and temperatures from -176°C to 500°C and connected to a vacuum system with gas dosing facility. Prior to the adsorption measurements the samples were pretreated in the IR cell at 300°C for 3 h in flowing N_2 ($20\text{ cm}^3/\text{min}$) mimicking the in-reactor pretreatment applied prior to the catalytic tests. Next, the samples were evacuated at 300°C for 3 h under dynamic vacuum of 10^{-5} mbar, cooled down to -176°C , and CO dosed at increasing pressures (0.1-2.0 mbar). The IR spectrum was then recorded after each dose. Spectra deconvolution was done using the commercial ORIGIN software keeping the FWHM for a given peak constant between samples. The IR spectra were normalized by weight of sample.

6.2.3. Catalytic experiments

Ethylene oligomerization experiments were carried out in a continuous down-flow fixed-bed reactor at 120°C , 35 bar total pressure, 26 bar of ethylene (Ar as balance gas) and weight hourly space velocity (WHSV) in the $1.4\text{-}15\text{ h}^{-1}$ range. Typically, the reactor was loaded with 0.4-1.0 g of catalyst pellets (0.2-0.4 mm) previously diluted with the

required amount of CSi particles (0.6-0.8 mm pellet size) to attain a constant bed volume of 6.5 cm³.

Prior to the catalytic experiments, the catalysts were pretreated in situ in flowing N₂ (50 cm³/min) at atmospheric pressure and 300°C for 16 h. Afterwards, the reactor was cooled down to the reaction temperature of 120°C under N₂ flow and the total pressure increased to 35 bar. Then, the N₂ flow was stopped and the desired flow of the reactant gas mixture comprising 74 mol% ethylene and 26 mol% Ar (used as internal standard for GC analyses) was established through the reactor and kept flowing for a period of ca. 8-10 h on stream. Liquid products formed during the reaction were condensed in two consecutive traps located at the reactor outlet, the first one heated at 150°C and kept at the reaction pressure, and the second one at atmospheric pressure (located after the pressure control valve) and maintained at ca. 0°C. Uncondensed reaction products were regularly analyzed on-line in a gas chromatograph (Bruker 450 GC) equipped with a capillary column (BR-1 FS, 50 m x 0.25 mm x 0.5 μm), two packed columns (Hayesep Q, and Molecular Sieve 13 X), and both TCD and FID type detectors. The products condensed in the two traps were collected at the end of the runs, weighted, and analyzed off-line in the same gas chromatograph used for the on-line analyses. Carbon mass balances, averaged through the whole experiment by combining the on-line and off-line GC analyses, fell within the 100±5 % range.

The instantaneous conversion of ethylene at a given time-on-stream (TOS) was calculated from the areas of the ethylene and Ar (internal standard) peaks at the reactor inlet and outlet recorded in the TCD channel of the on-line GC analysis corrected by the respective response factors. The carbon number distribution of the produced oligomers (in wt%) was averaged for the whole experiment by merging the on-line and off-line GC data. In certain experiments, the degree of branching and isomers distribution of the oligomers in selected carbon fractions was determined after complete hydrogenation of the liquid olefinic product at 70°C and 30 bar over a commercial Pd/charcoal catalyst (10 wt% Pd, Fluka) previously reduced in flowing H₂ at 180°C for 3 h. The hydrogenated product was then analyzed in the same GC used in the oligomerization reaction. Identification of alkane isomers was accomplished by comparing the retention times with those of commercially available standard hydrocarbon mixtures

6.3. Results and discussion

6.3.1. Characterization of the materials

The nomenclature, chemical composition, and textural properties of the supports and the corresponding Ni-containing catalysts are gathered in Table 6.1. The Ni contents determined by ICP-OES for the Ni-containing samples (5.5 ± 0.3 wt%) agree well with the nominal value of 5 wt%. In turn, Ni loading does not alter the Si/Al ratio of the respective supports.

Table 6.1. Physicochemical properties of the parent supports and the corresponding Ni-containing catalysts.

Sample	Atomic Si/Al ratio ^a	Ni content ^a (wt%)	BET area (m ² /g)	BJH mean pore diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ /g)
NB	12	-	581 (378) ^b	6.1	0.94 (0.18) ^b
5Ni/NB	12	5.2	542 (352) ^b	7.1	0.91 (0.17) ^b
AIM41	13	-	923	3.8	2.14
5Ni/AIM41	13	5.7	829	3.5	1.88
S30	0.3	-	192	9.8	0.62
5Ni/S30	0.3	5.5	185	9.7	0.60

^a From ICP-OES.

^b Values in parenthesis are the area and volume of micropores derived from the *t*-plot analysis of the N₂ adsorption isotherm.

The XRD patterns for the supports and catalysts are shown in Fig. 6.1. Zeolite NB displays the characteristic reflections related to the crystalline BEA structure. As for AIM41, the presence of the characteristic (100) and (200) peaks at $2\theta \approx 2.0^\circ$ and 4.2° , respectively, reflects the high structural ordering of the mesopores (see the low-angle XRD pattern in the inset to Fig. 6.1b). Moreover, a broad peak in the 20° - 30° 2θ range of the amorphous silica present in the walls of AIM41 is also evidenced. On the other hand, the S30 support shows main diffraction peaks at $2\theta \approx 46^\circ$ and 67° that can be essentially attributed to γ -Al₂O₃ (JCPDS 47-1308) along with a contribution from amorphous silica.

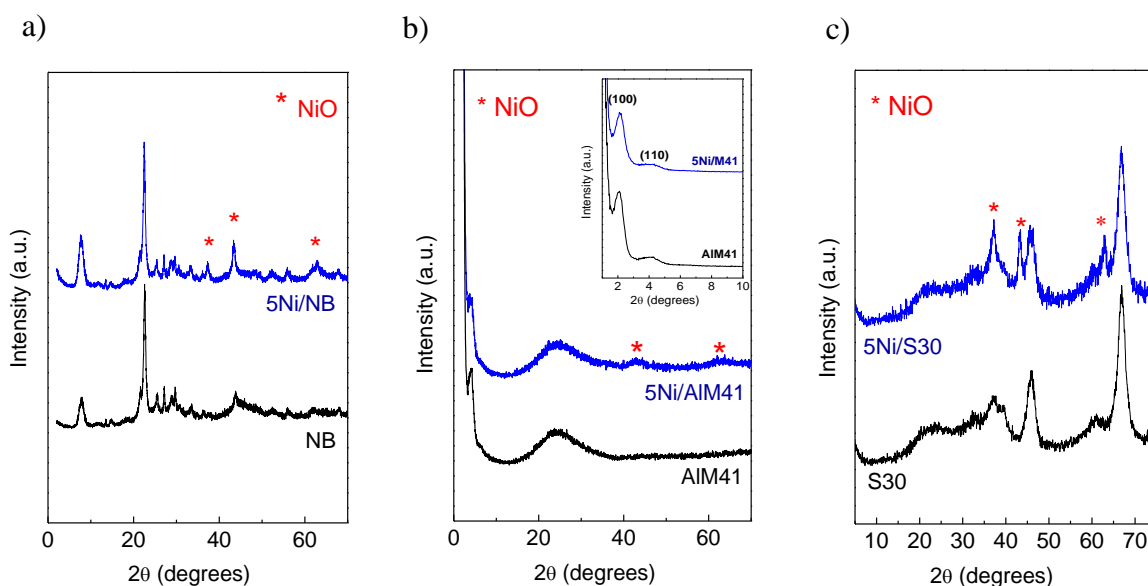


Figure 6.1. XRD patterns for the supports and calcined Ni-based catalysts: (a) NB and 5Ni/NB, (b) AIM41 and 5Ni/AIM41 (the low-angle XRD pattern is shown in the inset graph to better appraise the pore ordering of the Al-MCM-41 support), and (c) S30 and 5Ni/S30. The marked peaks correspond to the *fcc*-NiO phase.

Additionally, reflections at 37.2° , 43.3° , and 62.9° (2θ) corresponding to the (111), (200), and (220) planes of *fcc*-NiO phase (JCPDS 04-0835) are clearly perceived in the diffractograms of 5Ni/NB and 5Ni/S30 catalysts (Fig. 1). Conversely, the NiO peaks are barely observed for 5Ni/AIM41, indicative of a very high dispersion of the NiO phase in the high surface area mesostructured Al-MCM-41 material. Although overlapping of the NiO and BEA peaks prevent an accurate determination of the mean NiO crystallite size in 5Ni/NB, it is inferred from the XRD pattern that a high fraction of the NiO particles in this catalyst are located at the external zeolite surface. In the case of 5Ni/S30, a mean size for the NiO particles of ca. 20 nm is estimated by line-broadening analysis of the non-overlapped (200) peak ($2\theta \approx 43.3^\circ$) using the Scherrer equation. The relatively low dispersion of the NiO particles in 5Ni/S30 can be mostly attributed to the comparatively lower BET surface area of the S30 support ($192 \text{ m}^2/\text{g}$, Table 6.1) and to the presence of large mesopores (Fig. 6.2) where growing of NiO crystallites during calcination of the impregnated sample may take place in a less constrained environment.

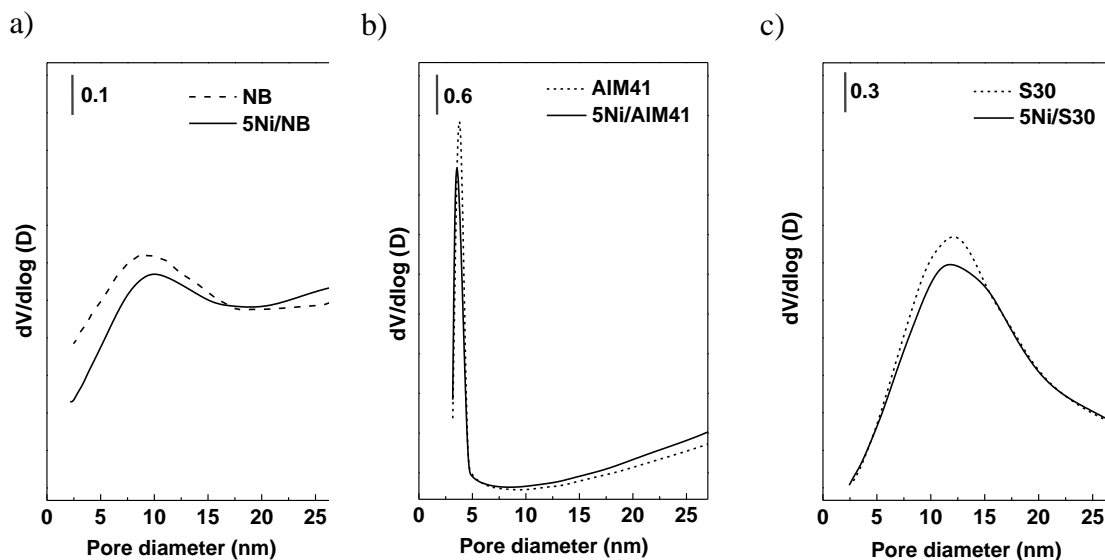


Figure 6.2. Pore size distributions for the supports and corresponding catalysts derived from N_2 -physisorption by applying the BJH-KJS method (see Experimental).

Textural properties derived from the N_2 adsorption isotherms reflect the inherently distinct porous structure of the three employed supports. Thus, the ordered Al-MCM-41 material comprising uniform mesopores of ca. 3.8 nm diameter exhibits the highest BET surface area ($923 \text{ m}^2/\text{g}$) and total pore volume ($2.14 \text{ cm}^3/\text{g}$) among the studied supports. The nanocrystalline Beta zeolite shows a BET area of $581 \text{ m}^2/\text{g}$, from which $378 \text{ m}^2/\text{g}$ are contributed from the micropores, and a total pore volume of $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ which mostly corresponds to the interparticle mesoporosity (Table 6.1). Finally, the silica-doped alumina Siralox-30 (S30) exhibits a BET specific area of $192 \text{ m}^2/\text{g}$ and a total pore volume of $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$. As seen in Table 6.1, all the supports experienced a partial decrease in surface area and pore volume upon Ni loading and calcination. The pore size distributions for the supports and Ni-based catalysts are shown in Fig. 6.2. The inter-crystal mesopores in the NB zeolite extend over a relatively broad range with a maximum at ca. 10 nm and an average size of 6.1 nm (Table 6.1). Despite the AIM41 and S30 supports are both essentially mesoporous, the high uniformity and smaller size (ca. 3.8 nm) of the mesopores in the AIM41 sample contrast with the much broader distribution (2-30 nm) and larger mesopore size (centered ca. 12 nm) observed for the S30 silica-alumina (average pore size of 9.8 nm). Incorporation of 5 wt% Ni hardly modifies the porous structure of the respective supports, though a small reduction in BET area (3-10%) and pore volume (2-12%) along with a slight shift toward smaller

pore sizes can be noticed (Table 6.1, Fig. 6.2). The highest relative decrease in BET area (10%) and pore volume (12%) is observed for 5Ni/AlM41. Considering the mass-dilution effect by the loaded Ni species (assuming all nickel is present as NiO) about 5% of the mesopores are estimated to be blocked by confined NiO nanoparticles. Conversely, virtually no pore blockage is inferred for 5Ni/NB and 5Ni/S30 samples. In the case of 5Ni/S30 this is likely due to the more open porosity and larger pores of the S30 support while the absence of significant pore blockage for 5Ni/NB (note in Table 6.1 that the zeolite microporous volume remains essentially constant after Ni loading) signifies that the NiO particles in this sample are mostly located at the external zeolite surface.

The acid properties of the materials were assessed by IR spectroscopy of chemisorbed pyridine. The concentrations of Brønsted and Lewis acid sites at different pyridine desorption temperatures in the 150-350°C range are presented in Table 6.2. As observed, the nanocrystalline NB zeolite exhibits by far the highest density of Brønsted acid sites (BAS) at any pyridine desorption temperature. At 150°C, the number of BAS in the mesostructured AlM41 carrier is only about 28% that in NB despite both materials have alike atomic Si/Al ratios (Table 6.1). This can be mainly ascribed to a greater relative proportion of octahedrally coordinated extraframework Al species in AlM41, as evidenced by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy (Fig. 6.S1, Supplementary Material) as well as to a fraction of the BAS in this material being probably too weak to retain pyridine even at the relatively low desorption temperature of 150°C. In turn, the S30 support bears the lowest density of BAS. Indeed, the ^{27}Al MAS NMR spectrum of S30 (Fig. 6.S1) reveals an Al coordination environment similar to that of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with predominance of octahedral Al^{VI} (signal peaking at ca. -5 ppm) over tetrahedral Al^{IV} (signal at ca. 60 ppm) species. Though the origin of the Brønsted acidity in these amorphous aluminosilicates has not been unambiguously established, some authors proposed the presence of small amounts of “zeolitic” bridging Si–OH–Al groups [25-27] while others attribute the BAS to silanol groups whose acid strength is enhanced by interaction with nearby Al^{3+} ions [28,29]. Moreover, it is inferred from the relative decrease in the amount of BAS with increasing the pyridine desorption temperature (Table 6.2) that the strength of the BAS decreases from NB to AlM41 and further to S30. Indeed, virtually no BAS are probed by pyridine in AlM41 and S30 after desorbing the base at 350°C while at this temperature the nanocrystalline Beta zeolite still retains

about 45% of the BAS detected at 150°C. Furthermore, both the concentration and strength of the Lewis acid sites (LAS) decrease in the order NB>AlM41>S30 (see L₃₅₀/L₁₅₀ ratios in Table 6.2). The LAS in the NB zeolite and AlM41 are related to the presence of highly dispersed extraframework Al species in an octahedral coordination (Fig. 6.S1, Supplementary Material). In the case of Siralox-30, LAS may originate from electron-deficient Al species on the alumina surface.

Table 6.2. Density of Brønsted and Lewis acid sites (μmol/g) in the supports and Ni-containing catalysts measured by IR-pyridine.

Sample	Brønsted			Lewis			L ₃₅₀ /L ₁₅₀ ratio ^a
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C	
NB	232	173	102	148	121	109	0.74
5Ni/NB	69	47	33	247	162	135	0.55
AlM41	64	32	0	86	72	42	0.49
5Ni/AlM41	36	15	0	94	79	32	0.34
S30	22	2	0	37	28	15	0.41
5Ni/S30	12	0	0	50	25	13	0.26

^a Ratio of strong-to-total Lewis acid sites (LAS) given as the quotient of the amount of LAS measured at a desorption temperature of 350°C and those at 150°C.

As seen in Table 6.2, loading the supports with ca. 5 wt% Ni drastically reduces the density of BAS. As the incorporation of Ni barely modified the structural and textural parameters of the supports, the reduction in the concentration of BAS can be mostly ascribed to the partial exchange of H⁺ in the acid supports with Ni²⁺ species during the impregnation stage. The considerably larger loss in the amount of BAS (at T_{des}= 150°C) upon Ni loading experienced by the zeolitic 5Ni/NB catalyst (ΔBAS= 163 μmol/g) would thus imply a higher amount of Ni²⁺ ions occupying exchange positions in this catalyst as compared to 5Ni/AlM41 (ΔBAS= 28 μmol/g) and 5Ni/S30 (ΔBAS= 10 μmol/g). Conversely, the incorporation of Ni increased the density of LAS (at 150°C) while decreasing their average strength in comparison to the respective supports, as inferred from the lower L₃₅₀/L₁₅₀ ratios in the former (Table 6.2). This is likely due to the weaker nature of the LAS associated to the Ni²⁺ cations with respect to the Al-related LAS in the bare supports.

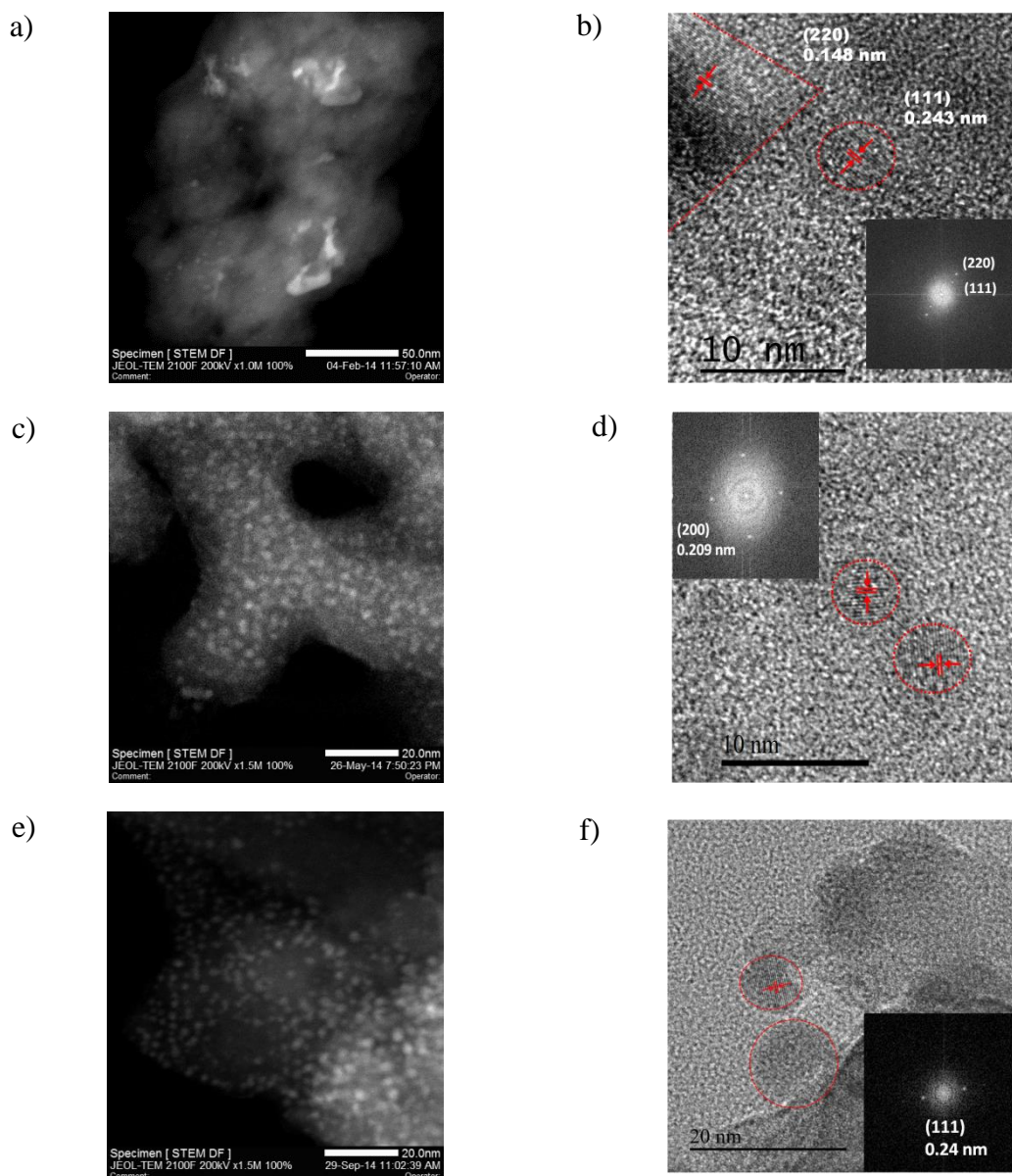


Figure 6.3. Representative HAADF-STEM (a, c, e) and TEM with FFT analysis (b, d, f) images for 5Ni/NB (a, b), 5Ni/AlM41 (c, d), and 5Ni/S30 (e, f) catalysts. NiO nanoparticles in the TEM images are encircled by red lines.

According to the discussed XRD patterns, NiO nanoparticles of different sizes develop on the calcined catalysts (Fig. 6.1). Here we further analyze the dispersion and morphology of NiO particles in the Ni-containing catalysts by electron microscopy. Representative HAADF-STEM and TEM micrographs for the three studied catalysts are presented in Fig. 6.3. The presence of NiO nanoparticles is clearly perceived in all three catalysts as bright spots in the HAADF-STEM images (Fig. 6.3a,c,d). For 5Ni/NB (Fig. 6.3a), large irregularly-shaped NiO particles sizing about 20-40 nm along with a few

smaller nanoparticles are observed on the external surface of the zeolite nanocrystals. A representative TEM image for the small NiO nanoparticles (5-10 nm) in 5Ni/NB is shown Fig. 6.3b. In this figure, lattice distances of 0.243 and 0.148 nm corresponding, respectively, to the (111) and (220) planes of cubic NiO phase are observed and further confirmed by the FFT pattern for a selected NiO nanoparticle (inset image in Fig. 6.3b). Differently, a high amount of uniformly-sized very small NiO nanoparticles (<5 nm) is perceived for the mesostructured 5Ni/AlM41 catalyst (Fig. 6.3c). The majority of the NiO nanoparticles in this catalyst exhibit a nearly-spherical morphology (see TEM image in Fig. 6.3d) and a relatively narrow size distribution (2-5 nm) with an average diameter of ca. 3 nm. The fact that the diameter for most of the nanoparticles falls below the mean pore size of the Al-MCM-41 carrier (3.8 nm, Table 6.1) add support to their preferential location within the mesoporous channels, as indirectly inferred from the N₂ adsorption data discussed before.

The Siralox-30 carrier features filamentous-type morphology related to the alumina phase (as corroborated by EDS analysis, not shown) surrounded by an amorphous silica phase (see representative TEM image of the S30 support in Fig. 6.S2a). The nanocrystalline filaments, sizing around 15-40 nm length and 5-10 nm width, appear randomly assembled creating an interparticle (meso)porous network where the NiO nanoparticles appear primarily located (Fig. 6.S2b). The HAADF-STEM image for this catalyst (Fig. 6.3e) evidences a significant amount of sub-5 nm NiO nanoparticles, similar to those found in 5Ni/AlM41, coexisting with larger (>10 nm) particles (see TEM image in Fig. 6.3f) as detected by XRD (Fig. 6.1). The average NiO particle size in 5Ni/S30 obtained by TEM is ca. 17 nm, in fair agreement with the value of 20 nm estimated by XRD line-broadening analysis.

6.3.2. Nature of Ni sites studied by low-temperature FTIR-CO

Low temperature FTIR of adsorbed CO (FTIR-CO) has been applied to elucidate the nature and oxidation state of the surface Ni species in the *freshly* activated catalysts as a function of the support identity. The FTIR-CO spectra at increasing CO dosage (0.1→2 mbar) for 5Ni/NB, 5Ni/AlM41, and 5Ni/S30 catalysts are presented in Fig. 6.4. It is worth noting that dicarbonyl bands at 2139 and 2096 cm⁻¹ characteristic for CO adsorbed on monovalent Ni⁺ ions were not detected in any of the studied catalysts after pretreatment in N₂ at 300°C, as previously reported for Ni/Beta in our earlier work [14].

Other studies also noticed, based on IR, XAFS, UV-vis, and ESCA characterizations, the absence of low-valent Ni ions in thermo-activated Ni-silica-alumina and Ni-Si-MCM-41 samples [30,31]. IR bands in the high frequency region ($> 2175 \text{ cm}^{-1}$) are ascribed to Ni^{2+} carbonyls and are, consequently, absent in the spectra of the bare supports (Fig. 6.S3, Supplementary Material). In this region, 5Ni/NB displays, at increasing CO dosages (0.1 \rightarrow 2 mbar), three components at 2214, 2205, and 2194 cm^{-1} which are clearly observed in the deconvoluted spectra shown as inset to Fig. 6.4a. The higher frequency bands at 2214 and 2205 cm^{-1} have been related to isolated Ni^{2+} cations occupying different ion exchange positions in the zeolite structure [32-35] and, consequently, exhibiting distinct Lewis acidity. In turn, the IR band at 2194 cm^{-1} is attributed to isolated Ni^{2+} ions interacting with acidic silanols (in internal defects like hydroxyl nests and stacking faults) [33,36]. The presence of Ni^{2+} ions coordinated to framework $[\text{SiO}_4^-]$ units in 5Ni/NB can be related to the highly defected crystalline structure of the nano-sized Beta zeolite [37]. The lower frequency bands at 2175, 2166, 2157, 2143, and 2132 cm^{-1} , which are also present in the spectra of the bare zeolite (Fig. 6.S3a, Supplementary Material), are assigned to, respectively, CO interacting with Brønsted acid sites, aluminols, silanols, physisorbed CO, and CO interacting with framework oxygen ions [32,38]. At low CO coverages, an IR band at 2150 cm^{-1} related to CO coordinated to Ni^{2+} in the surface of bulk-like NiO [33] is also evidenced. The presence of this band in 5Ni/NB is consistent with the detection of relatively large NiO particles by XRD (Fig. 6.1) and electron microscopy (Fig. 6.3a).

In the case of 5Ni/AlM41, three components in the high frequency region at 2205, 2197, and 2184 cm^{-1} are evidenced (Fig. 6.4b). As discussed before for 5Ni/NB, the bands at 2205 and 2197 cm^{-1} are attributed to isolated Ni^{2+} cations exchanging protons in bridged Si-OH-Al (i.e. Brønsted acid sites) and weakly acidic silanol/aluminol groups, respectively. The absence of the higher frequency band at 2214 cm^{-1} and the reduced intensity of the 2205 cm^{-1} band in 5Ni/AlM41 relative to 5Ni/NB is indicative of a lower amount of ion exchanged Ni^{2+} species in the former catalyst. This is in accord with the lower density of BAS (i.e. lower ion exchange capacity) in the Al-MCM-41 carrier as previously discussed on the basis of FTIR-pyridine data (Table 6.2). Moreover, the IR band at 2184 cm^{-1} (absent in 5Ni/NB) can be assigned to CO interacting with coordinatively unsaturated Ni^{2+} ions on the surface of very small NiO nanoparticles [39]. This assignment is supported by the presence of two bands at 2184

and 2176 cm^{-1} in the FTIR-CO spectra of NiO nanoparticles sizing 2-5 nm loaded on a pure silica MCM-41 material (Fig. 6.S4, Supplementary Material). Unfortunately, the band at 2176 cm^{-1} is not clearly resolved in the spectra of 5Ni/AlM41 as it is obscured by the band at 2172 cm^{-1} of CO interacting with BAS already present in the bare AlM41 support (Fig. 6.S3b, Supplementary Material). Furthermore, the absence of the band at 2150 cm^{-1} of bulk-like NiO in 5Ni/AlM41 even at low CO coverages (Fig. 6.4b) aligns with the high uniformity and small size (2-5 nm) of the NiO nanoparticles in this catalyst, as concluded from the previous characterizations.

Eventually, the FTIR-CO spectra of the 5Ni/S30 sample (Fig. 6.4c) do not show evidence for the presence of isolated Ni^{2+} sites exchanging protons in Si-OH-Al groups characterized by IR bands at 2214 and 2205 cm^{-1} , concurring with the marginal Brønsted acidity of the Siralox-30 support (Table 6.2). In fact, the IR spectra of adsorbed CO for the bare Siralox-30 support (Fig. 6.S3c) show a main asymmetric band centered at 2162 cm^{-1} assigned to weakly acidic surface silanol and/or aluminol groups [39,40] and which is also seen in the spectra of the 5Ni/S30 catalyst at increasing CO coverages (Fig. 6.4c). Thus, isolated Ni^{2+} species interacting with silanols and/or aluminols (band at 2194 cm^{-1}) featuring a weaker Lewis acidity than those exchanging protons in bridged Si-OH-Al groups (bands at 2214 and 2205 cm^{-1}) and coordinatively unsaturated Ni^{2+} sites on the surface of very small NiO nanoparticles (band at 2184 cm^{-1}) are the only Ni species discerned in 5Ni/S30 (Fig. 6.4c). Comparatively, the contribution from both Ni species appears to be lower for 5Ni/S30 than for 5Ni/AlM41, which is probably related to the presence of larger NiO particles (as ascertained by XRD and electron microscopy) in the former.

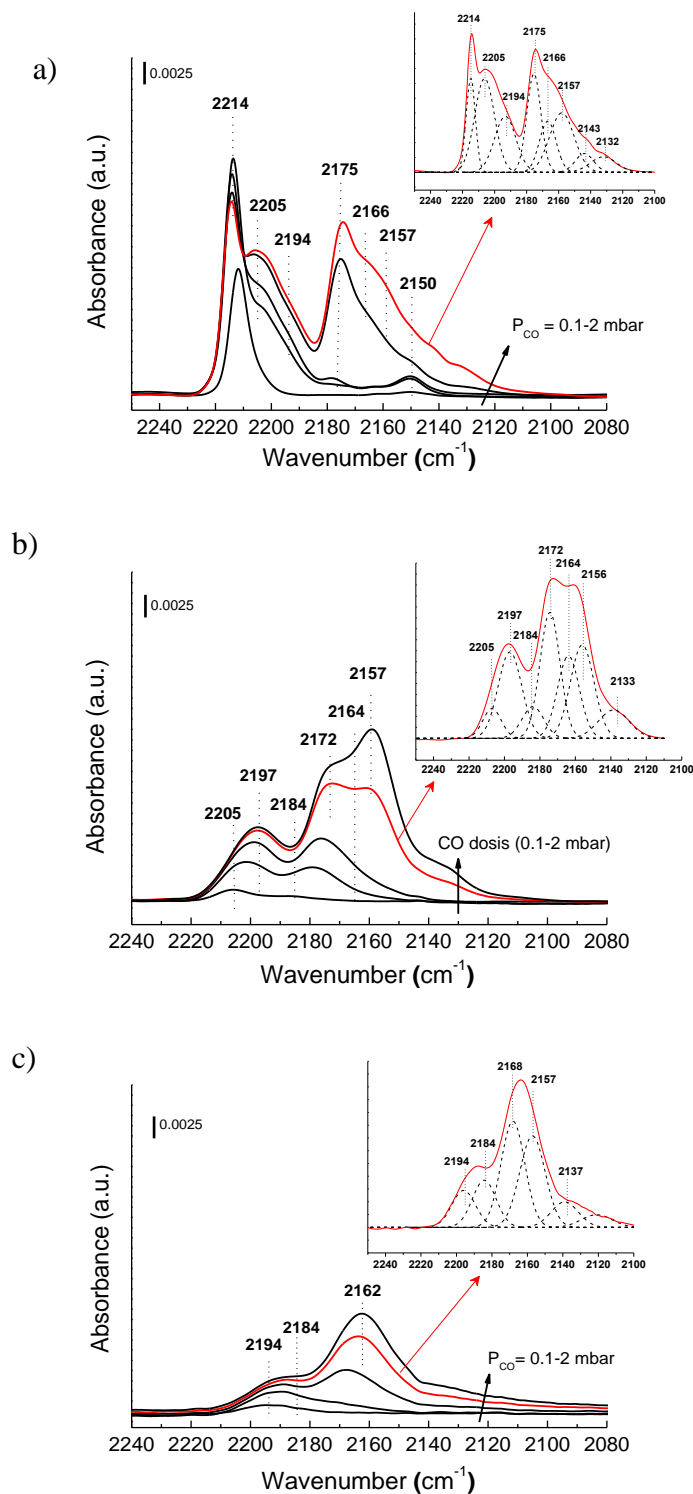


Figure 6.4. Evolution of the FTIR spectra of adsorbed CO at -176°C with increasing CO dosage (0.1-2 mbar) on (a) 5Ni/NB, (b) 5Ni/AlM41, and (c) 5Ni/S30 catalysts. The insets show the deconvoluted spectra at an intermediate CO dosage.

The above characterization results reveal clear differences in the Ni speciation for the Ni-containing catalysts depending on the properties of the aluminosilicate support. Thus, the concentration of isolated ion exchanged Ni^{2+} ions in the catalysts parallels the density of BAS of the respective carriers: $5\text{Ni}/\text{NB} > 5\text{Ni}/\text{AlM41} > 5\text{Ni}/\text{S30}$. In turn, the particular microporous environment of the Beta zeolite determines that a fraction of the exchanged Ni^{2+} sites in $5\text{Ni}/\text{NB}$ displays stronger Lewis acidity (i.e. higher IR-CO band frequency) than in the amorphous mesoporous catalysts as well as the formation of bulk-like NiO particles at the external zeolite surface. By contrast, isolated Ni^{2+} cations interacting with weakly acidic silanol and/or aluminol groups and under-coordinated Ni^{2+} ions on the surface of very small (sub-5 nm) NiO nanoparticles are the prevailing nickel species in $5\text{Ni}/\text{AlM41}$ and $5\text{Ni}/\text{S30}$, though in different relative proportions. Moreover, the homogeneous size distribution of the mesopores in Al-MCM-41 determines that most of the NiO nanoparticles in $5\text{Ni}/\text{AlM41}$ are confined within the channels (3.8 nm mean diameter) limiting their further growth into larger particles. Differently, formation of some XRD-visible bulk-like NiO particles occurs under the less constrained environment provided by larger mesopores in $5\text{Ni}/\text{S30}$. The consequences of the different Ni speciation as well as of the acidity and textural characteristics of the supports on the catalytic performance for ethylene oligomerization of the Ni-based catalysts are discussed in the next section.

6.3.3. Oligomerization of ethylene on the Ni-containing catalysts

The Ni-based catalysts were evaluated for the continuous oligomerization of ethylene in a fixed bed reactor at 120°C , total pressure of 35 bar, ethylene partial pressure of 26 bar (Ar as balance gas), and space velocity (WHSV) in the $1.4\text{-}15\text{ h}^{-1}$ range.

6.3.3.1. Catalytic activity

The pristine aluminosilicate supports were found inactive for the conversion of ethylene at the mild reaction conditions applied in this work. This behavior was expected given the high energy barrier associated to the formation of the primary C_2H_5^+ carbocation involved in the acid-catalyzed activation of ethylene on BAS. Indeed, it has been reported that oligomerization of ethylene on monofunctional acid catalysts typically requires temperatures above 300°C to proceed at an appreciable rate [3,6,12,13]. Therefore, the catalytic activity for ethylene conversion on the Ni-

containing catalysts at the employed conditions is exclusively related to the Ni sites through the so-called *true-oligomerization* pathway. None of the studied catalysts showed appreciable deactivation with time-on-stream (TOS) at the investigated conditions (Fig. 6.S5, Supplementary Material).

The conversion of ethylene at different WHSV for the Ni-based catalysts is presented in Fig. 6.5. As observed, the amorphous 5Ni/AlM41 and 5Ni/S30 catalysts are significantly more active than the zeolitic 5Ni/NB catalyst. In the case of 5Ni/AlM41, conversions above 90% are attained at $\text{WHSV} \leq 10 \text{ h}^{-1}$. The much lower activity obtained here for 5Ni/NB in the absence of appreciable deactivation appears surprising considering that isolated nickel cations exchanging H^+ in bridged Si-OH-Al groups, much more abundant in this catalyst, are widely assumed to be the active sites for the oligomerization of ethylene on these types of Ni-based catalysts irrespective of the controversial question regarding their oxidation state. Moreover, the high ethylene conversion exhibited by the 5Ni/S30 catalyst is hard to explain considering ion exchanged Ni^{2+} ions (which are barely present in this catalyst according to FTIR-CO) as the only active Ni sites.

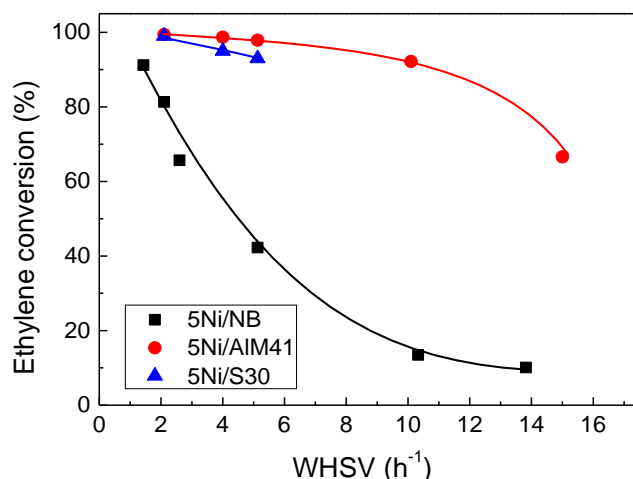


Figure 6.5. Ethylene conversion as a function of weight hourly space velocity (WHSV) for the Ni-based catalysts. Reaction conditions: $T = 120^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 35 \text{ bar}$, $P_{\text{ethyl}} = 26 \text{ bar}$.

A possible explanation for the much lower activity of 5Ni/NB could be a limited accessibility of ethylene to the active Ni sites located within the zeolite micropores, so that only Ni sites at the external zeolite surface would be available for the catalytic reaction. Even if no limitations are expected for the relatively small ethylene molecules

to diffuse through the micropores of the large pore Beta zeolite, it has to be considered that the presence of heavy (and branched) oligomers formed during the reaction could hinder the access of the reactant to the internal Ni sites in 5Ni/NB. This, indeed, has been shown to be the main reason for the fast deactivation observed in Ni catalysts loaded on purely microporous zeolites such as X [10] Y [7,11.12,20], and MCM-22 [13]. However, a severe blockage of the micropores in 5Ni/NB as the origin of its lower oligomerization activity is, in our opinion, unlikely given the nanocrystalline nature (providing very short intracrystalline diffusion paths for the oligomers) and high mesoporosity of the Beta zeolite used in this study. In fact, these differential aspects of the nanocrystalline Beta zeolite are behind the high stability exhibited by Ni/Beta catalysts [14] in opposition to the fast deactivation distinctive of catalysts based on purely microporous zeolites.

Nevertheless, in order to definitively discard accessibility issues as the likely reason of the lower activity of 5Ni/NB as compared to the amorphous mesoporous catalysts, we performed additional catalytic experiments under conditions avoiding the formation of heavy oligomers that might potentially block the micropores. Concretely, the oligomerization reactions were carried out at atmospheric pressure and high space velocity (to achieve ethylene conversions below 5%) at the same reaction temperature applied in the high pressure experiments (120°C). The specific reaction conditions and the outcomes of the atmospheric pressure experiments for the 5Ni/M41 and 5Ni/NB catalysts are presented in Table 6.3. As seen there, linear butenes (no isobutene was detected in the products) were the main reaction products for both catalysts with a selectivity of ca. 92% at the applied conditions. Moreover, no oligomers with more than 6 carbon atoms were detected in the reaction products for 5Ni/NB, while minor amounts (ca. 1%) of C₈ olefins were formed on 5Ni/AlM41. These results evidence, as intended, that the acid-catalyzed growth of the primary oligomer chains (formed on the Ni sites) is avoided at the employed conditions. The only sign of acid activity in these experiments was the formation of internal C₄-C₈ olefins by double-bond isomerization of the primary α -olefins. Therefore, the atmospheric pressure and low conversion conditions would grant a full accessibility of ethylene to all the Ni sites in 5Ni/NB, including those located within the micropores. This is in line with ambient pressure FTIR CO-ethylene co-adsorption experiments reported in our earlier work which showed that all the ion exchanged Ni²⁺ sites in Ni-beta probed by CO interacted with ethylene at 120°C [14].

Very interestingly, the results in Table 6.3 confirm the much lower activity (by a factor of ca. 4.5) of the zeolitic catalyst as compared to that based on Al-MCM-41 even in the absence of heavy products that might hamper the access of ethylene to the internal Ni sites in 5Ni/NB.

Table 6.3. Ethylene oligomerization experiments on 5Ni/NB) and 5Ni/AlM41 catalysts performed at atmospheric pressure. Reaction conditions: T= 120°C, P= 1 bar ($P_{C_2H_4}$ = 0.95 bar, balance Ar), WHSV= 33 h⁻¹, TOS= 80 min (steady-state conditions).

Catalyst	Ethylene conversion (%)	<i>n</i> -Olefin distribution (wt%)		
		C ₄	C ₆	C ₈
5Ni/NB	0.64	92.8	7.2	0.0
5Ni/AlM41	2.82	91.5	7.0	1.3

We are safe to conclude from the results presented here that the lower oligomerization activity of 5Ni/NB is related to the amount and nature of the Ni sites rather than to a limited accessibility to the internal sites. This puts in question the general believe that ion exchanged Ni cations are the only Ni species contributing to the oligomerization activity of the catalyst under steady-state conditions. Thus, we hypothesize here that Ni²⁺ interacting with silanols/aluminols and under-coordinated Ni²⁺ sites at the surface of very small (< 5 nm) NiO nanoparticles displaying mild Lewis acidity, the prevailing Ni species in the most active 5Ni/AlM41 and 5Ni/S30 catalysts according to FTIR-CO, should play a relevant role in determining the oligomerization activity in these catalysts. The slightly higher activity of 5Ni/AlM41 with respect to 5Ni/S30 might thus be explained by a higher concentration of the proposed main active Ni species in the former (Fig. 6.4). Moreover, the above catalytic results also suggest a much lower reactivity (if any) for Ni²⁺ on the surface of the large (bulk-like) NiO particles present in 5Ni/NB and 5Ni/S30 as compared to those in very small NiO nanoparticles as those confined within the mesoporous channels of Al-MCM-41. The inactivity of bulk-like NiO for this reaction was also concluded in preceding works [8,14,16]. Differently, small NiO nanoparticles contain a large proportion of coordinatively unsaturated Ni²⁺ centers associated to surface defects (edges, corners, etc.) which confer them with a higher reactivity as compared to large bulk-like NiO crystallites [41]. Finally, the absence of monovalent Ni⁺ species in the activated

catalysts goes in line with their irrelevant role in the initial activation of ethylene as previously concluded for Ni/Beta [14].

The reasons behind the higher activity of the amorphous catalysts comprising a much lower amount of ion exchanged Ni cations than the zeolite-based catalyst are not yet fully understood and further spectroscopic studies are in progress to elucidate this question. It is well known in catalysis science that the active sites must have the appropriate strength so not to interact too strongly (to avoid site blockage by irreversibly adsorbed species) nor too weakly with the reactant molecules. In this respect, our results suggest that Ni²⁺ species with an intermediate Lewis acid strength, such as those interacting with silanols/aluminols (IR band at 2197 cm⁻¹) and on the surface of very small NiO nanoparticles (IR band at 2184 cm⁻¹) provide a more favorable interaction with ethylene than ion exchanged Ni²⁺ cations displaying stronger Lewis acidity (IR bands above 2200 cm⁻¹) and Ni in large NiO particles featuring a much weaker Lewis acid character (IR band at 2150 cm⁻¹).

6.3.3.2. Product distribution

According to the reaction pathway proposed for bifunctional Ni-acid catalysts, the primary linear C₄₊ oligomers formed upon activation of ethylene on the Ni sites (*true oligomerization*) may undergo further oligomerization on the BAS increasing the average molecular weight of the final product (*hetero-oligomerization*). In turn, double-bond and skeletal isomerizations as well as cracking of the heavier oligomers may also occur on the BAS. The studied catalysts exhibit different acid properties which are expected to have an impact on the final product distribution. Under the applied reaction conditions, oligomers with carbon number in the 4-16 range were formed on the Ni-containing catalysts. The concentration of odd carbon-numbered oligomers did not exceed 2 wt% in the most favorable case, indicating a low cracking activity at the reaction temperature of 120°C even for the most acidic 5Ni/NB catalyst. For the sake of simplicity, the oligomers have been grouped by carbon number as C₄, C₅-C₁₂, and C₁₃₊. Obviously, the liquid C₅-C₁₂, and C₁₃₊ fractions are the most interesting given their potential use as alternative gasoline and diesel fuels, respectively, after appropriate upgrading.

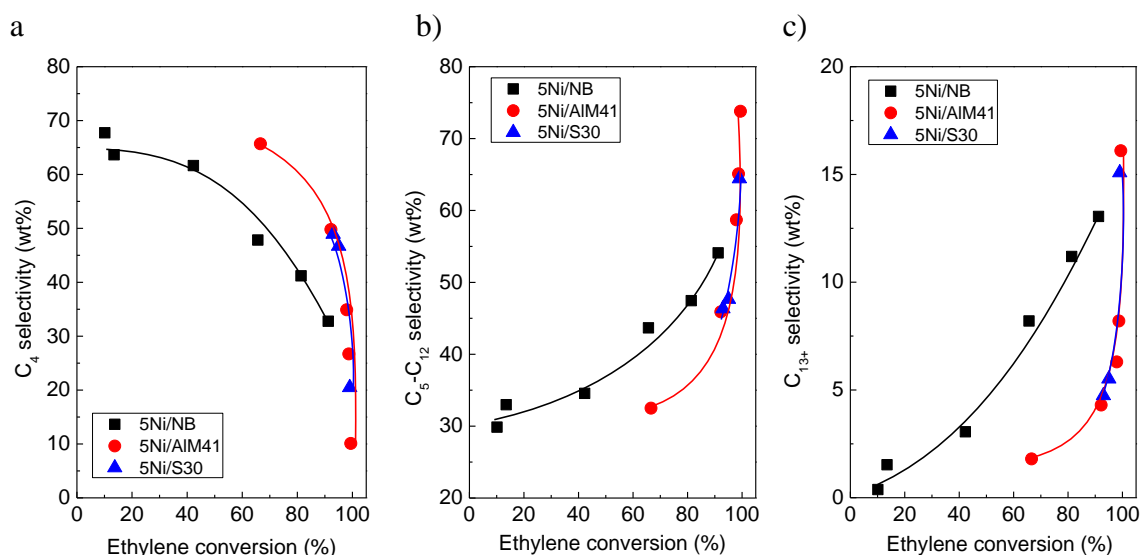


Figure 6.6. Selectivity-conversion plots for the Ni-based catalysts: (a) C_4 , (b) C_5 - C_{12} , and (c) C_{13+} . Reaction conditions: $T = 120^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 35$ bar, $P_{\text{ethyl}} = 26$ bar.

Table 6.4. Degree of branching and isomer distribution of the hydrogenated C_8 fraction obtained on the Ni-containing catalysts at comparable ethylene conversion (91-93%). Reaction conditions: 120°C , 35 bar total pressure, 26 bar ethylene partial pressure.

	5Ni/NB	5Ni/AlM41	5Ni/S30
C_2H_4 conversion (%)	91.2	92.2	93.0
% of <i>iso</i> - C_8 in the C_8 fraction	90.6	80.0	75.6
<i>iso</i> - C_8 distribution (%):			
Monobranched	20.6	31.0	62.3
Dibranched	78.5	68.9	37.6
Tribranched	0.9	0.1	0.1

The selectivity to the above carbon fractions is plotted in Fig. 6.6 as a function of the ethylene conversion. Clearly, at a given conversion the selectivity to C_4 is lower and that to the liquid C_5 - C_{12} and C_{13+} fractions is notably higher for the zeolitic 5Ni/NB catalyst. This evidences a greater contribution of the acid-catalyzed *hetero-oligomerization* pathway in this catalyst owing to its higher density and strength of the BAS (Table 6.2). On the other hand, only marginal differences in selectivity are noticed for the amorphous 5Ni/AlM41 and 5Ni/S30 catalysts, both lacking strong BAS as concluded from FTIR-pyridine data (Table 6.2). At the employed reaction conditions the formation of gasoline-range oligomers (C_5 - C_{12}) is favored over those in the range of

diesel (C₁₃₊). As seen in Fig. 6.6c, the latter products have a clear secondary and stable character (that is, they are exclusively formed via secondary acid-catalyzed reactions) and their selectivity drastically raises as the ethylene conversion approaches 100%.

The quality of the gasoline-range fraction (the main products at high conversions) obtained on the Ni-based catalysts was analyzed by determining the isomers distribution in the hydrogenated liquid products (see section 6.2.3 under Experimental). The degree of branching was seen to increase with the number of carbon atoms in the analyzed C₆-C₁₀ range. Though the differences in the concentration of branched products among the three catalysts decreased with increasing the number of carbon atoms (skeletal isomerization reactions are favored on longer chain olefins) the same trends were observed regardless the chain length of the analyzed hydrocarbon. Hence, in order to simplify the discussion, the concentrations of branched isomers and the isomers distributions for the C₈ products, as representative of the gasoline fraction, are compared in Table 6.4 at high ethylene conversions of about 91-93%. As observed, the zeolite-based 5Ni/NB catalyst leads to the highest proportion of branched C₈ isomers (90.6%) followed by 5Ni/AlM41 (85.0%) and, lastly, by 5Ni/S30 (73.9%). The same trend is obtained regarding the concentration of multibranched isomers within the *iso*-C₈ fraction: 5Ni/NB (79.4%) > 5Ni/AlM41 (69.0%) > 5Ni/S30 (37.7%). In all cases, tribranched isomers represent less than 1% of the *iso*-C₈ products, indicating that their formation is disfavored at the mild conditions applied for ethylene oligomerization. These results show that the degree of branching as well as the concentration of multibranched (mostly dibranched) isomers increases with the amount and strength of the BAS in the Ni-based catalysts, being these parameters maximized for the most acidic 5Ni/NB sample. Therefore, the isomers distribution becomes mainly controlled by the acid properties of the catalysts rather than by their porous structure. This points toward the absence of significant steric restrictions for the formation and diffusion of the branched oligomers in the 5Ni/NB catalyst, which can be attributed to the nanocrystalline nature and high inter-particle mesoporosity of the Beta zeolite employed. In this respect, an enhanced mass transport rate and accessibility to the acid sites by decreasing the crystallite size of Beta zeolite was seen to favor the activity and selectivity to branched isomers in the skeletal isomerization of linear C₆-C₈ paraffins [37,42,43]. The above results show that 5Ni/NB would be the most suitable catalyst

from the viewpoint of the quality of the gasoline fraction as it produces the highest concentration of high-octane multibranched isomers.

Finally, the productivity to the targeted liquid (C_{5+}) oligomers is presented in Fig. 6.7 as a function of WHSV. As seen there, the productivity to liquids follows the same trend as the ethylene conversion: $5Ni/AlM41 > 5Ni/S30 > 5Ni/NB$. While in the former two catalysts the productivity tends to raise with WHSV in the studied range, it remains nearly constant at ca. 2 mmol/(Kg_{cat}·s) in the case of 5Ni/NB as the rapid decline in conversion overcompensates for the increase in C_{5+} selectivity at increasing WHSV (Figs. 6.5 and 6.6). For the most active 5Ni/AlM41 catalyst the productivity to liquid oligomers attains its maximum value of ca. 12 mmol/(Kg_{cat}·s) at $WHSV \geq 10 h^{-1}$.

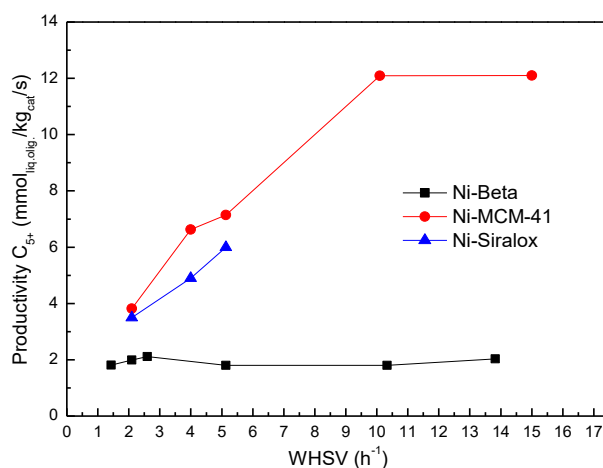


Figure 6.7. Evolution of the productivity to liquid (C_{5+}) oligomers with increasing WHSV for the Ni-based catalysts. Reaction conditions: $T= 120^{\circ}C$, $P_{tot}= 35$ bar, $P_{ethyl}= 26$ bar.

6.4. Conclusions

In this work we addressed the influence of the support identity on the physicochemical and catalytic properties for the oligomerization of ethylene of bifunctional Ni catalysts (ca. 5 wt% Ni) loaded on three acidic porous aluminosilicates: nanocrystalline Beta zeolite, mesostructured Al-MCM-41 material, and silica-doped alumina Siralox-30. Special emphasis was given to the characterization of the nickel species in the activated catalysts by using low temperature ($-176^{\circ}C$) FTIR-CO spectroscopy in order to shed light on the nature of the active Ni sites. Main nickel

species in Ni/Beta were isolated Ni^{2+} cations exchanging protons in bridged Si-OH-Al groups (IR bands above 2200 cm^{-1}) along with some large XRD-visible bulk NiO particles (IR band at 2150 cm^{-1}) residing on the external zeolite surface. Differently, isolated Ni^{2+} ions interacting with weakly acidic surface hydroxyl groups like silanols and/or aluminols (IR band at 2197 cm^{-1}) and under-coordinated Ni^{2+} on the surface of very small (sub-5 nm) NiO nanoparticles (IR band at 2184 cm^{-1}) prevailed on the amorphous mesoporous Ni/Al-MCM-41 and Ni/Siralox-30 catalysts. None of the catalysts showed appreciable deactivation during the oligomerization reaction at the applied conditions. The amorphous catalysts displayed much higher activity for ethylene conversion (at high pressure conditions) than the zeolite-based catalyst in spite of the substantially higher concentration of isolated ion exchanged Ni^{2+} sites in the latter. Additional catalytic experiments conducted at ambient pressure and low ethylene conversion ($< 5\%$) demonstrated that the lower activity of 5Ni/NB is related to the amount and nature of the Ni centers rather than to a limited accessibility to the Ni^{2+} sites located within the micropores.

The characterization and catalytic results presented in this work strongly suggest that Ni^{2+} species other than Ni cations in ion exchange positions, and specifically Ni^{2+} interacting with silanols/aluminols and on the surface of very small NiO nanoparticles, should contribute to the high activity displayed by the amorphous catalysts, and advise for further characterization studies to unravel the nature of the active Ni sites in *working* catalysts. We hypothesize that this behavior could be related to the mild character of the Lewis acid sites associated to the proposed active Ni^{2+} species (i.e. intermediate frequency for the corresponding IR bands) that would provide a more favorable interaction with ethylene than stronger and weaker Lewis acid sites related to Ni^{2+} ions in, respectively, ion exchange positions and in bulk-like NiO particles. On the other hand, the structure of the formed oligomers was mostly dependent on the amount and strength of the Brønsted acid sites in the Ni catalysts. Thus, the much higher Brønsted acidity of Ni/Beta determined a higher selectivity to the liquid (C_{5+}) fraction at comparable ethylene conversions and a higher degree of branching (hence a higher octane) of the gasoline-range oligomers in comparison to the amorphous catalysts. However, the productivity to liquids was maximal for the most active Ni/Al-MCM-41 catalyst, attaining a value as high as $12\text{ mmol}/(\text{Kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$ at $\text{WHSV} > 10\text{ h}^{-1}$.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support by the SEVERO OCHOA Program for Centers of Excellence and the UE project OCMOL (“Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids”). OCMOL is a Large Scale Collaborative Project supported by the European Commission in the 7th Framework Programme (GA n° 228953). Further information about OCMOL can be found in <http://www.ocmol.eu> or <http://www.ocmol.com>. The authors are also grateful to the Microscopy Service of the Universidad Politécnica de Valencia (UPV). S.M. thanks ITQ for a predoctoral fellowship.

6.5. References

- [1] EU Project OCMOL (Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids), 7th Framework Programme (GA n° 228953), see <http://www.ocmol.eu> or <http://www.ocmol.com>.
- [2] D.S. McGuinness, *Chem. Rev.* 111 (2011) 2321-2341.
- [3] J. Heveling, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrell, *Appl. Catal. A* 173 (1998) 1-9.
- [4] M.D. Heydenrych, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrell, *J. Catal.* 197 (2001) 49-57.
- [5] J.R. Sohn, W.C. Park, S.E. Park, *Catal. Lett.* 81 (2002) 259-264.
- [6] V. Hulea, F. Fajula, *J. Catal.* 225 (2004) 213-222.
- [7] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 1078-1082.
- [8] A. Lacarriere, J. Robin, D. Świerczyński, A. Finiels, F. Fajula, F. Luck, V. Hulea, *ChemSusChem* 5 (2012) 1787-1792.
- [9] R.D. Andrei, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea, *J. Catal.* 323 (2015) 76-84.
- [10] L. Bonneviot, D. Olivier, M. Che, *J. Molec. Catal.* 21 (1983) 415-430.
- [11] J. Heveling, A. Van der Beek, M. de Pender, *Appl. Catal.* 42 (1988) 325-336.
- [12] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal. A* 301 (2006) 196-201.
- [13] M. Lallemand, O.A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal. A* 338 (2008) 37-43.
- [14] A. Martínez, M.A. Arribas, P. Concepción, S. Moussa, *Appl. Catal. A* 467 (2013) 509-518.
- [15] J. Zhang, G. Zhang, X. Feng, *Prog. Chem.* 20 (2008) 1032-1036.
- [16] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Catal. Sci. and Technol.* 4 (2014) 2412-2426.
- [17] T. Cai, D. Cao, Z. Song, L. Li, *Appl. Catal. A* 95 (1993) L1-L7.
- [18] T. Cai, *Catal. Today* 51 (1999) 153-160.
- [19] A.A. Davydov, M. Kantcheva, M.L. Chepotko, *Catal. Lett.* 83 (2002) 97-108.
- [20] I.V. Elev, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, *J. Catal.* 89 (1984) 470-477.
- [21] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20360-20364.

- [22] A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro and J. Perez-Pariente, *J. Catal.* 148 (1994) 569-574.
- [23] A. Martínez, M.A. Arribas, S. Moussa, Development of bifunctional Ni-based catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids, in: N. Kanellopoulos (Ed.), *Small-Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis*, CRC Press, Boca Raton, 2015, pp. 377-400.
- [24] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347-354.
- [25] K. Góra-Marek, J. Datka, *Appl. Catal. A Gen.* 302 (2006) 104–109.
- [26] O. Cairon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 6333–6336.
- [27] E.J.M. Hensen, D.G. Poduval, V. Degirmenci, D.A.J.M. Ligthart, W. Chen, F. Maugé, M.S. Rigutto, J.A.R. van Veen, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 21416–21429.
- [28] M. Trombetta, G. Busca, S. Rossini, V. Piccoli, U. Cornaro, A. Guercio, R. Catani, R.J. Willey, *J. Catal.* 179 (1998) 581–596.
- [29] F. Leydier, C. Chizallet, A. Chaumonnot, M. Digne, E. Soyer, A.-A. Quoineaud, D. Costa, P. Raybaud, *J. Catal.* 284 (2011) 215–229.
- [30] G. Wendt, J. Finster, TR. Schoellner, H. Siegel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 7 (1981) 978-992.
- [31] M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5664–5672.
- [32] A. Penkova, S. Dzwigaj, R. Kefirov, K. Hadjiivanov, M. Che, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8623-8631.
- [33] M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, *Langmuir* 18 (2002) 4376-4383.
- [34] M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, D. Panayotov, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 33–42.
- [35] K. Góra-Marek, A. Glanowska, J. Datka, *Microp. Mesopor. Mater.* 158 (2012) 162–169.
- [36] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev, *J. Catal.* 185 (1999) 314-323.
- [37] P. M. Lima, T. Garetto, C. L. Cavalcante, D. Cardoso, *Catal. Today* 172 (2011) 195-202.
- [38] R. Kefirov, A. Penkova, K. Hadjiivanov, S. Dzwigaj, M. Che, *Microp. Mesopor. Mater.* 116 (2008) 180-187.
- [39] G. Garbarino, V. S. Escribano, E. Finocchio, G. Busca, *Appl. Catal. B* 113-114 (2012) 281-289.
- [40] G. Garbarino, S. Campodonico, A. R. Perez, M. M. Carnasciali, P. Riani, E. Finocchio, G. Busca, *Appl. Catal. A* 452 (2013)163-173.
- [41] B. Zhao, X. K. Ke, J. H. Bao, C. L. Wang, L. Dong, Y. W. Chen, H. L. Chen, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14440-14447.
- [42] M.A. Arribas, A. Martinez, *Cat. Today* 65 (2001) 117-122.
- [43] A. Chica, A. Corma, *Chem. Ing. Tech.* 79 (2007) 857–870.

6.6. Supporting Information

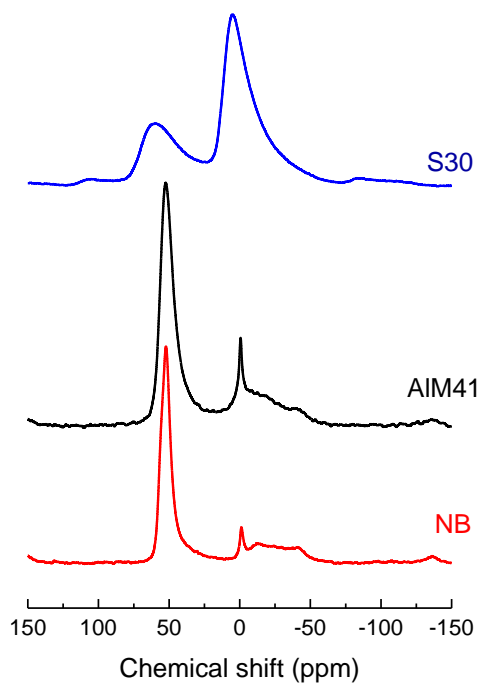


Figure 6.S1. Solid-state ^{27}Al MAS NMR spectra for the employed support materials (NB: nanocrystalline Beta zeolite; AIM41: mesostructured Al-MCM-41; S30: silica-alumina Siralox-30).

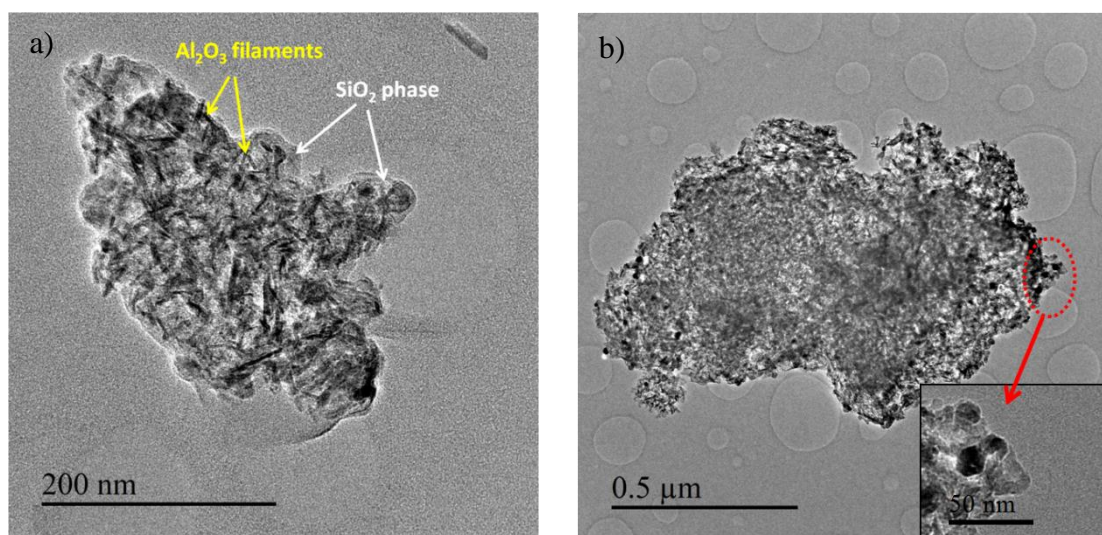


Figure 6.S2. Representative TEM images of the Siralox-30 silica-alumina support (a) and the 5Ni/S30 catalyst (b).

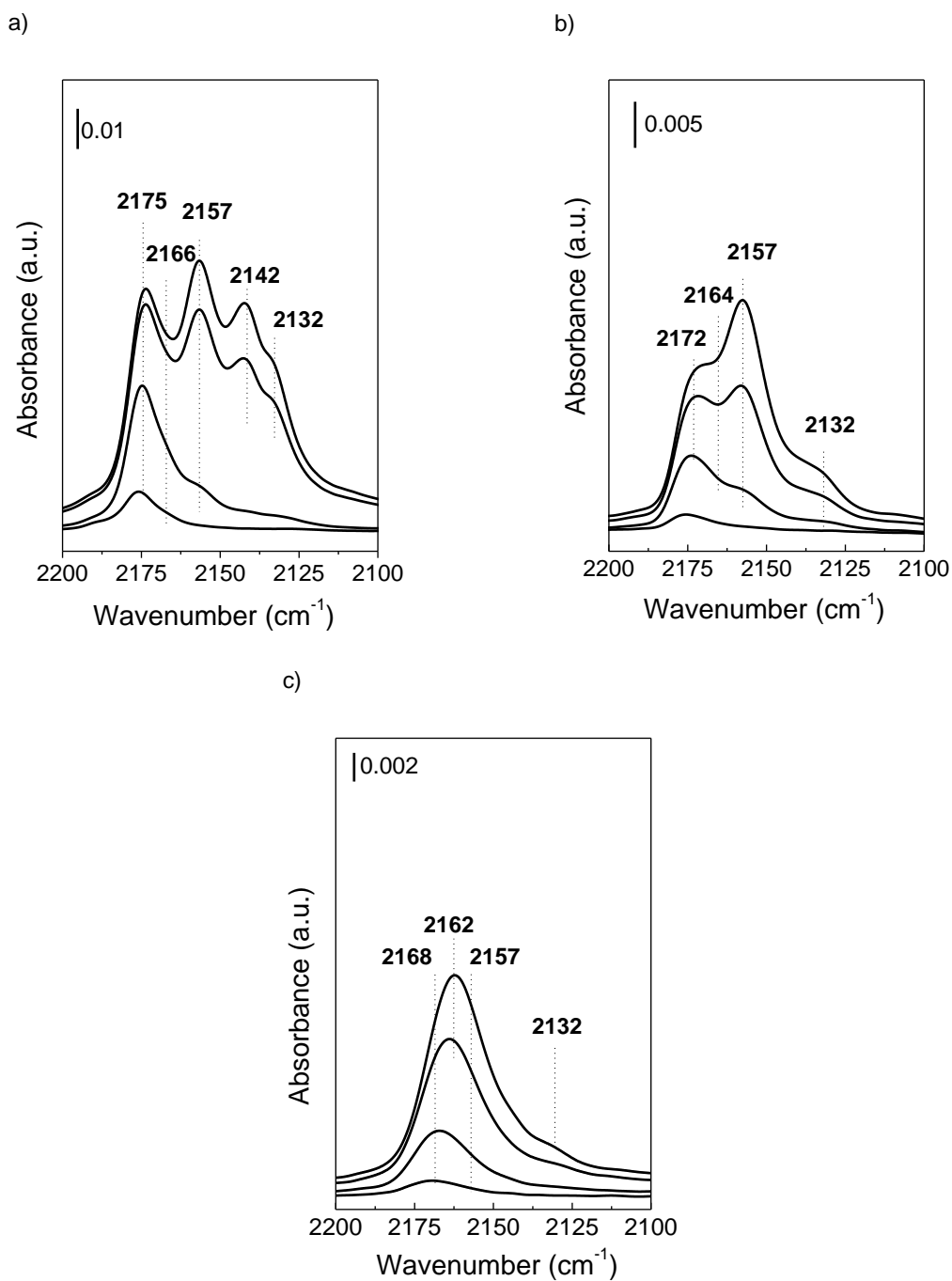


Figure 6.S3. Low temperature (-196°C) FTIR-CO spectra at increasing CO dosage (0.1-2 mbar) for: (a) nanocrystalline Beta (NB) zeolite, (b) Al-MCM-41 (AlM41), and (c) Siralox-30 (S30) supports.

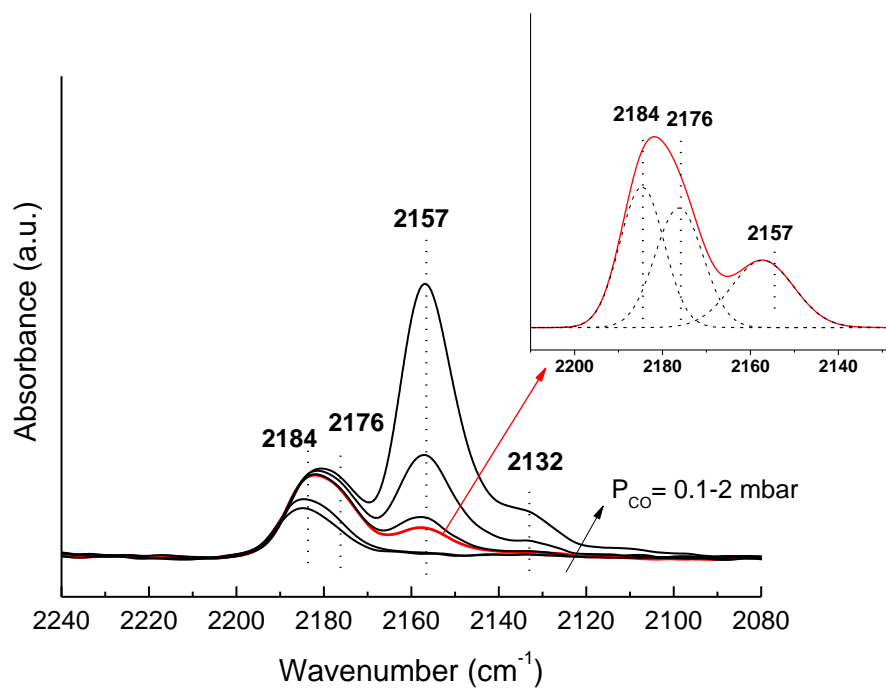


Figure 6.S4. Low temperature (-196°C) FTIR-CO spectra at increasing CO dosage (0.1-2 mbar) for small NiO nanoparticles (2-5 nm in size) loaded on a pure silica MCM-41 carrier. The inset shows the deconvoluted spectrum at an intermediate CO coverage.

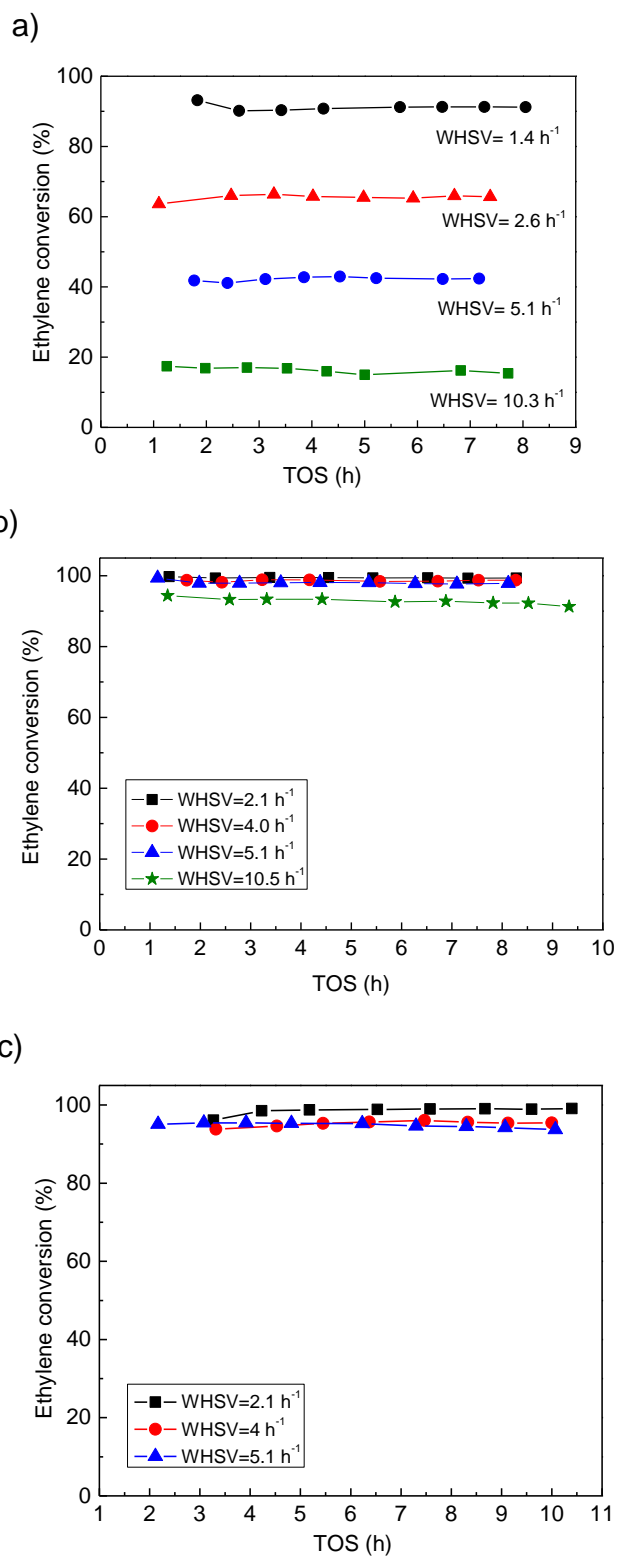


Figure 6.S5. Ethylene conversion as a function of time-on-stream (TOS) for the Ni-containing catalysts at different space velocities (WHSV): (a) 5Ni/NB, (b) 5Ni/AlM41, (c) 5Ni/S30. Reaction conditions: T= 120°C, P_{tot}= 35 bar, P_{ethyl}= 26 bar.

Capítulo 7:

***Nature of active nickel sites and
initiation mechanism for
ethylene oligomerization on
heterogeneous Ni-beta catalysts***

En este capítulo 7 se presenta un estudio cuyo objetivo se centra en abordar los dos puntos de controversia en la literatura: la naturaleza del centro activo de Ni y el mecanismo de iniciación. Para llevar a cabo la investigación del centro activo de Ni el enfoque del estudio se dividió en dos partes: La primera se basó en estudios catalíticos a 120°C en un reactor con muy poco volumen muerto acoplado en línea a espectrómetro de masas (MS) (y análisis GC *offline*) permitiendo seguir la evolución de la actividad en los estadios iniciales de la reacción. El segundo bloque de este estudio se basó en experimentos de espectroscopía in situ FTIR-CO resuelta en el tiempo, donde la reacción in situ con etileno se hizo en las mismas condiciones experimentales que las empleadas en el estudio catalítico. Este capítulo se presenta en forma de artículo científico bajo el título:

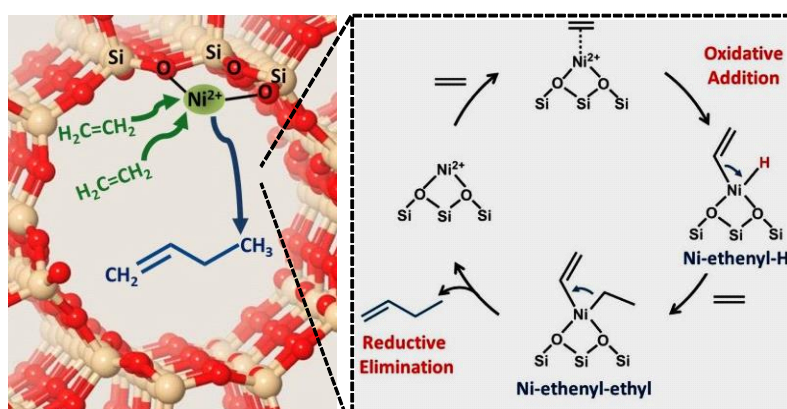
Nature of active nickel sites and initiation mechanism for ethylene oligomerization on heterogeneous Ni-beta catalysts

Sara Moussa, Patricia Concepción, María A. Arribas, Agustín Martínez

Reproduced with permission from ACS Catalysis 8 (2018) 3903-3912.

Copyright 2018 American Chemical Society.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03970>



Abstract

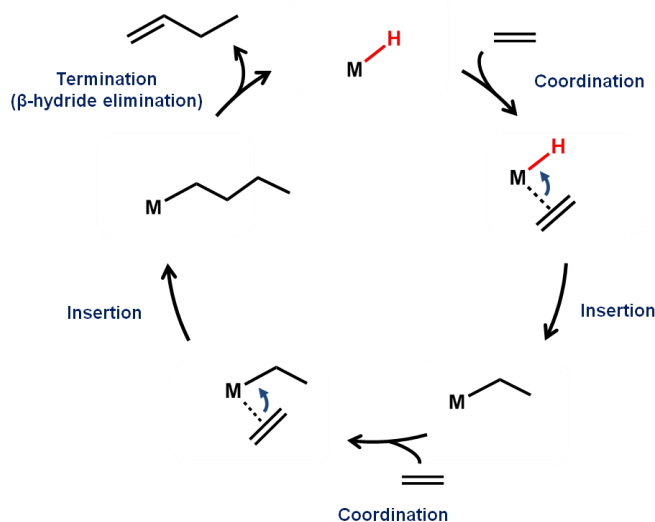
Higher olefins produced via ethylene oligomerization are versatile commodity chemicals serving a vast range of industries with large global economic impact. Nickel-aluminosilicates are promising candidates to replace the homogeneous catalysts employed in industrial ethylene oligomerization processes. Current poor understanding of the true nature of the active nickel centers and the nickel-mediated oligomerization mechanism in these materials, however, hampers the rational design of improved catalysts. Here we applied in situ time- and temperature-resolved FTIR spectroscopy with simultaneous MS analysis of products to disentangle these fundamental issues using nanocrystalline Ni-beta zeolite as catalyst. We elucidate that isolated Ni²⁺ cations grafted on acidic silanols are the most likely active species in the working catalysts rather than the generally accepted ion-exchanged nickel cations. Based on our results, a plausible initiation mechanism involving a nickel-vinyl-hydride intermediate from which chain propagation proceeds similar to the Cossee-Arlman pathway is proposed.

7.1. Introduction

Higher olefins produced through the oligomerization of ethylene are key intermediates in the chemical industry for the manufacture of valuable products such as plasticizers, synthetic lubricants, additives, and surfactants [1-4]. A major application of ethylene oligomers is their use as co-monomers in the production of linear low-density polyethylene (LLDPE), a flexible polymer with an expanding market [3-5]. Although nowadays ethylene is primarily produced by steam cracking of oil-derived naphtha fractions, the projected increasing capacity of ethane-based crackers using abundant low-cost ethane from shale gas will expectedly increase the availability of ethylene at a more competitive cost making its catalytic conversion to value-added chemicals and clean fuels even more attractive [6-7]. Nowadays, the oligomerization of ethylene is commercially carried out in homogeneous phase using suitable organic solvents and transition metal complexes (Ti, Zr, V, Cr, Ni, etc.) as catalysts assisted by alkyl aluminum compounds (e.g. methylaluminumoxane or MAO) acting as co-catalysts or initiators [1,5]. The function of the co-catalyst in the homogeneous systems is to alkylate the metal center providing the first metal-carbon bond on which the oligomerization can then proceed through the classical Cossee-Arlman pathway (Scheme 7.1). According to this mechanism [8-9], the alkyl chain grows by coordination of ethylene to a vacant site of the metal center and subsequent migratory insertion into the preexistent metal-carbon bond. Then, desorption of the α -olefin product may take place *via* β -hydride elimination or β -hydride transfer (not shown in the scheme) restoring the Cossee-Arlman site as, respectively, metal-H or metal-ethene-H.

The environmental and technical issues associated to the homogeneous processes encourage the development of an alternative, more sustainable technology for ethylene oligomerization relying on robust heterogeneous catalysts. In this regard, dual-functional materials comprised of nickel ions dispersed on acidic porous aluminosilicates such as mesoporous amorphous silica-alumina [10-14], Al-doped ordered mesoporous silicas (e.g. Al-MCM-41, Al-SBA-15, and related materials) [15-20], and zeolites [21-25] are the most prospective solid catalysts so far investigated for this reaction. However, catalysts based on Ni dispersed on purely microporous zeolites such as X [21], Y [22], and MCM-22 [23] typically experience a fast deactivation due to the accumulation of heavy oligomers within the channels and cages. Differently, we

recently reported a nanocrystalline Ni-beta zeolite that exhibits a stable activity in ethylene oligomerization at industrially-relevant conditions [24]. This was ascribed to the lack of cages in the beta structure and to the enhanced transport rate of the bulky oligomers in the nanosized crystallites of Ni-beta catalysts [24].



Scheme 7.1. Cossee-Arlman mechanism proposed for the oligomerization of ethylene on homogeneous catalysts.

On these heterogeneous Ni-based catalysts, ethylene is first activated and oligomerized on the nickel sites yielding mainly linear C₄-C₈ olefins that subsequently react on the Brønsted acid sites of the aluminosilicate carrier *via* classical carbocation chemistry increasing the average chain length and degree of branching of the final products. Tuning the balance between these two catalytic functions at the catalyst synthesis stage endows these materials with the possibility to alter, to a certain extent, the product slate to suit market requirements.

The detailed knowledge of the structure of active sites and the reaction mechanism in heterogeneous catalysis is essential to the rational design of improved catalytic materials. In the case of ethylene oligomerization catalyzed by nickel-aluminosilicates, both the nature of the active nickel species and the nickel-mediated initiation-oligomerization mechanism are still subjects of controversy. As for the active sites, isolated ion-exchanged nickel cations, i.e. those replacing H⁺ in bridged Si-OH-Al groups of the acidic aluminosilicate carrier, are widely assumed to be the active species [2,13,15,19,24-26], although their oxidation state has been extensively debated. Thus, even though in most previous studies monovalent nickel ions were postulated as the

most likely active sites [16,21,27-32], more recent spectroscopic [24,25,33,34] and computational [26] works advocate for divalent nickel as the active nickel species. Moreover, for Ni-aluminosilicates with low density of framework Al sites (i.e. high Si/Al ratio), where the presence of two nearby H⁺ seems unlikely, isolated (Ni-OH)⁺ moieties grafted onto exchange sites have also been recently proposed as catalytically active species [35]. Whatever their oxidation state, the assignment of ion-exchanged nickel ions as the unique active sites seems questionable to us at the view of our recent results reporting a mismatch between their concentration and the activity for ethylene oligomerization in different Ni-aluminosilicates compared at identical reaction conditions [33]. Moreover, a general consensus about the mechanism by which ethylene is activated and oligomerized on the nickel-based heterogeneous catalysts without requiring the intervention of co-catalysts has not yet been reached and distinct conflicting views are found in the recent literature. In this respect, the Cossee-Arlman pathway was indicated as the most probable mechanism operating in different heterogeneous nickel-based catalysts based on kinetic studies [13,25,36], isotopic labeling experiments [37], and Density Functional Theory (DFT) calculations [26,37]. A central question in the Cossee-Arlman pathway over Ni-aluminosilicates is how the required Ni-H (or Ni-ethene-H upon insertion of ethylene into the Ni-H bond) species, the so-called Cossee-Arlman centers, are generated upon interaction of ethylene with the nickel sites. In this regard, several possible routes leading to a Cossee-Arlman site have been suggested, among which the reaction between a neutral nickel atom [26] or a nickel cation at an ion exchange position [13] with a Brønsted acid site of the acidic carrier, and through a pathway initiated by proton-transfer encompassing the creation of a new Brønsted acid center and the desorption of butadiene [26] (see Scheme 7.S1 for details), are worth of mention. An additional possible route for the formation of Cossee-Arlman centers involving the reaction of ethylene with (Ni-OH)⁺ species, lately proposed as active sites in high Si/Al ratio Ni-Al-MCM-41 catalysts [35], has also been suggested on the basis of DFT calculations [26]. However, by analogy with similar (Cu-OH)⁺ species present in Cu-exchanged zeolites [38], the authors questioned whether the (Ni-OH)⁺ centers would persist after the standard high temperature catalyst pretreatment under inert atmosphere or decompose to Ni⁺ via “self-reduction” upon losing the OH ligand [26]. Nevertheless, none of the suggested pathways resulting in Ni-H sites were conclusive or confirmed by direct experimental observations. Alternatively, an

oligomerization mechanism initiated by the oxidative coupling of two ethylene molecules coordinated at an isolated nickel ion involving the formation of metallacycles as intermediates has also been proposed [15] (Scheme 7.S2).

Definitively solving these fundamental questions will be crucial to devise suitable strategies for designing more efficient heterogeneous nickel-based catalysts with better chance for industrial implementation. To this aim, in this work we first combined catalytic experiments with online analysis of products by mass spectrometry (MS) and *in situ* FTIR-CO spectroscopy with unprecedented high temporal resolution in the very early stages of the reaction to uncover the structure of the active Ni sites during the oligomerization of ethylene on nanocrystalline Ni-beta catalysts [24]. Next, we performed temperature-resolved FTIR under flowing ethylene while simultaneously monitoring the desorbed gas phase products by online MS to derive, for the first time relying on experimentally detected intermediates, a plausible mechanism for the initial activation and oligomerization of ethylene on the active nickel sites.

7.2. Experimental section

7.2.1. Preparation of Ni-beta catalysts

Ni-beta catalysts with nickel loadings ranging from 1 to 10 wt% were prepared by incipient wetness impregnation of a commercially available nanocrystalline H-beta zeolite (CP811, Zeolyst, atomic Si/Al ratio of 13, crystallite size 20-25 nm) with an aqueous solution containing the required amount of Ni(NO₃)₂·6H₂O precursor (Sigma-Aldrich, >97% purity) to achieve the targeted Ni loading. After impregnation the samples were dried at 100 °C overnight and subsequently calcined under flowing air at 550 °C for 3 h using a heating rate of 1 °C/min. The air-calcined materials are labeled as *x*Ni-beta, where *x* stands for the nominal nickel loading in wt%. The main physicochemical properties of *x*Ni-beta catalysts were reported elsewhere [24].

7.2.2. Catalytic activity

Ethylene oligomerization experiments were carried out at ambient pressure under differential conversions conditions (<2%) in a continuous glass fixed bed reactor with very low dead volume operated at 120 °C, 0.95 bar of ethylene (balanced by Ar) and space velocity of 33 h⁻¹. These conditions were purposely applied so as to minimize the contribution of acid catalysis and, thus, the formation of long chain products. The

reactor was loaded with ca. 100 mg of catalyst with a pellet size of 0.2-0.4 mm diluted with SiC granules (0.6-0.8 mm size) so as to obtain a constant bed volume of 1 cm³. Prior to the catalytic experiments, the catalyst was pretreated *in situ* under flowing N₂ (20 cm³/min) at atmospheric pressure and 300 °C for 3 h. Afterwards, the reactor was cooled down to the reaction temperature of 120 °C under N₂ flow. Then, the N₂ flow was stopped and the required flow of the reactant gas mixture comprising 95 mol% ethylene and 5 mol% Ar (used as internal standard for GC analyses) was established through the reactor and kept flowing for a period of ca. 100 min on stream once the catalyst reached a *pseudo*-steady state behavior. Reaction products were continuously monitored by online MS with a Balzer (QMG 220M1, Omnistar) mass spectrometer running in the multi-ion monitoring mode (MID) using preselected m/z values (Table 7.S1). Mass spectral analyses were performed in a qualitative mode due to the high complexity of the mass fragmentations hampering a quantitative assessment of product concentrations. In order to obtain quantitative catalytic data, representative samples of the gaseous products were collected at specific reaction times and analyzed offline in a Bruker 450 gas chromatograph equipped with a capillary column (BR-1 FS, 50 m x 0.25 mm x 0.5 µm), two packed columns (Hayesep Q, and Molecular Sieve 13 X), and both TCD and FID type detectors.

7.2.3. *In situ* time-resolved FTIR and FTIR-CO surface titration studies

Infrared spectra were recorded in a Nexus (Thermo) 8700 FTIR spectrometer using a DTGS detector and acquiring at 4 cm⁻¹ resolution. A commercial Aabspec cell, allowing for *in situ* treatments in controlled atmospheres and spectra acquisition in the temperature range from -176 °C to 500 °C, was employed in these experiments. Before spectra acquisition, the calcined xNi-beta samples were pressed into self-supported wafers of ca. 10 mg/cm² and thermally treated *in situ* at 300 °C for 3 h in flowing N₂ (20 cm³/min), mimicking the in-reactor pretreatment performed prior the catalytic tests. Afterwards, the temperature in the IR cell was lowered to 120 °C (the applied reaction temperature), and the gas flow switched from N₂ to pure ethylene. Then, the ethylene flow was stopped at the selected time (10 s, 8 min, 30 min, and 70 min) and the sample was immediately evacuated to 10⁻¹ mbar using a rotatory pump and subsequently to 10⁻⁵ mbar using a turbomolecular pump while maintaining the temperature at 120 °C for 1 h. At this point, the FTIR spectra were acquired in order to study the nature and stability of the adsorbed species. Subsequently, for the FTIR-CO titration of the surface nickel

species, the sample was cooled down to -176 °C under dynamic vacuum of 10^{-5} mbar and CO dosed at increasing pressures (0.1-2.0 mbar). The FTIR spectrum was recorded following each dose until CO saturation. Deconvolution of the IR spectra was done using the ORIGIN software keeping the FWHM for a given peak constant between samples. For comparative purposes, the IR spectra were normalized by sample overtone area in the 2104-1746 cm^{-1} frequency range.

7.2.4. XPS measurements

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed on a SPECS spectrometer with a 150 MCD-9 detector and using a non-monochromatic AlK α (1486.6 eV) X-ray source. Spectra were recorded using analyzer pass energy of 30 V, an X-ray power of 100 W and under an operating pressure of 10^{-9} mbar. Spectra treatment was performed using the CASA software. Binding energies (BE) were referenced to C1s peak at 284.5 eV. XP spectra were recorded both after in situ pretreatment of 5Ni-beta sample in flowing N $_2$ at 300 °C for 3 h and after in situ reaction with flowing ethylene (5 cm^3/min) at 120 °C for 2 h in a high pressure catalytic cell (HPC) connected to the spectrometer chamber.

7.2.5. In situ temperature-resolved FTIR spectroscopy coupled to online MS analysis of desorbed products

For the mechanistic studies, a homemade FTIR cell allowing in situ treatments in controlled atmospheres and spectra acquisition in the temperature range from -176 °C to 500 °C has been used. A self-supported wafer (ca. 10 mg/cm^2) of calcined 5Ni-beta catalyst was introduced in the cell and activated *in situ* at 300 °C for 3 h in flowing N $_2$ (20 cm^3/min), followed by evacuation at the same temperature for 1 h and cooling down to -100 °C under dynamic vacuum. At that temperature ethylene was dosed at a pressure of 1.5 mbar and kept at this pressure until the completion of the experiment. FTIR spectra were then acquired at -100 °C and at increasing temperatures up to 120 °C under flowing ethylene. Parallel to the acquisition of FTIR spectra the gaseous products leaving the IR cell were continuously analyzed by online MS in a Balzer (Omnistar) mass spectrometer connected to the IR cell *via* a fine capillary tube.

7.3. Results and discussion

7.3.1. Elucidation of the active nickel sites in Ni-beta catalysts *at work*

In the first part of the present study we elucidate the structure of the active nickel sites in Ni-beta catalysts *at work* by confronting the time-evolution of the catalytic activity and surface nickel species at 120 °C and ambient pressure with an exceptionally high temporal resolution in the very initial reaction stages. Figure 7.1 depicts the change in intensity with time-on-stream (TOS) of the mass spectral signal of butenes, the predominant products at the applied conditions (selectivity exceeding 80%), for the 5Ni-beta catalyst. This catalyst exhibited the highest ethylene oligomerization activity among the series of Ni-beta samples with Ni contents ranging from ca. 1 to 10 wt% under industrially-relevant high pressure reaction conditions (120 °C, 35 bar) [24]. Note in Figure 7.1 that the low dead volume reactor-MS setup employed here allowed us to qualitatively follow the change in catalytic activity from true zero TOS. As observed in Figure 7.1, the activity is maximal at the start of the reaction and then rapidly declines during the first 20 min on stream followed by a smoother decay until a *pseudo*-steady state is attained at TOS above 60 min. The qualitative activity trend derived from the continuous monitoring of the MS signal of butenes matches well that observed for the ethylene conversion rates (quantified by offline GC analyses at selected TOS) and is common to all Ni-beta samples irrespective of Ni loading (Figure 7.S1a). It should be pointed out that the ethylene conversion rates displayed by the Ni-beta catalysts at atmospheric pressure are about one order of magnitude lower than those achieved at 35 bar, as one might expect from the positive kinetic effect of the ethylene partial pressure on the oligomerization rate [2,13,17,39]. Notwithstanding the differences in activity, the Ni-beta samples exhibit the same dependency of the conversion rate with nickel loading at both 1 and 35 bar, translating into a fairly good linear correlation between the steady state reaction rate at these two pressures (Figure 7.S1b). This observation strongly points toward the same structure for the active nickel species in the *working* catalysts regardless the reaction pressure, thus validating our experimental approach combining reaction kinetics and *in situ* FTIR spectroscopy at ambient pressure to disentangle the nature of the active nickel species. Moreover, the absence of an induction period in the activity-TOS curves (Figure 7.1 and Figure 7.S1a) suggests that the active nickel species are not formed *in situ* upon contacting the Ni-beta catalysts with ethylene at the studied reaction conditions.

Intriguingly, the online MS analyses of gas phase products revealed the formation of ethane and butane at the very beginning of the oligomerization reaction (see inset to Figure 7.1) in the absence of any external source of H₂. In fact, a non-negligible amount of H₂ was detected in the gaseous products by GC during the initial reaction stages concurring with the formation of the mentioned saturated hydrocarbons (Figure 7.S2). These aspects will be further discussed later at the view of the results of temperature-resolved FTIR experiments. Furthermore, taking into account the very small crystallite size (20-25 nm) of the Ni-beta catalysts and the absence of oligomers higher than C₈ in the product stream of the ambient pressure catalytic experiments, diffusion-related issues and/or extensive pore blockage by retained bulky oligomers can hardly account for the observed initial deactivation. Instead, the initial decline in activity is likely related to changes in the concentration and/or the nature of the available nickel species, as will be shown next based on time-resolved FTIR-CO spectroscopy.

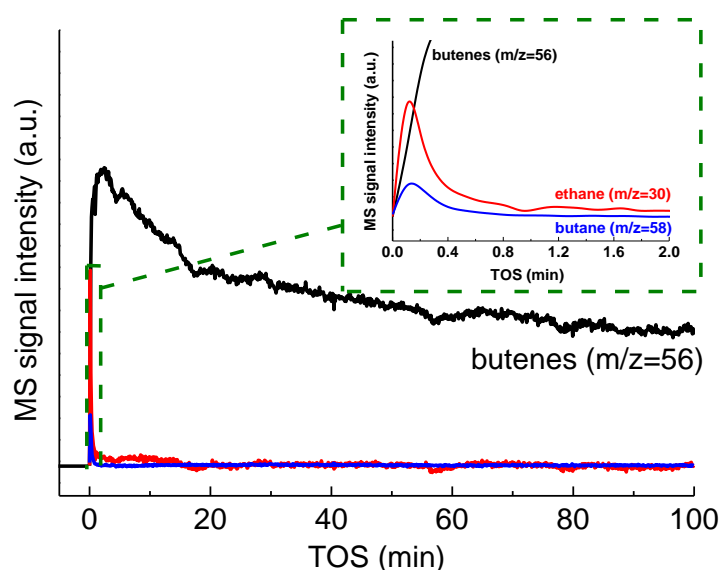


Figure 7.1. Evolution of the mass spectral m/z signals of the main reaction product butenes ($m/z=56$), and the minor products ethane ($m/z=30$) and butane ($m/z=58$) with time-on-stream (TOS) during the reaction of ethylene with 5Ni-beta at 120 °C, 1 bar, and WHSV of 33 h⁻¹.

The nickel speciation during the *in situ* reaction of ethylene with 5Ni-beta in the FTIR cell at the same conditions employed in the catalytic experiments (120 °C, 1 bar) was investigated by low temperature (-176 °C) FTIR-CO at selected reaction times, with the first spectrum being recorded just 10 s after the start of the reaction. The time-resolved FTIR-CO spectra at saturation coverage of Ni-carbonyl bands are shown in

Figure 7.2. The spectrum corresponding to the state of the 5Ni-beta catalyst prior to reaction (zero TOS, spectrum a in Figure 2) shows low-frequency components at 2175, 2166, and 2157 cm^{-1} ascribed to CO adducts with, respectively, Brønsted acid sites, aluminols, and silanols, and a signal at 2132 cm^{-1} attributed to CO interacting with the catalyst surface *via* its oxygen atom [40-42]. An IR band at 2143 cm^{-1} of physically adsorbed CO is also evident in the spectrum of *fresh* 5Ni-beta. All the above IR bands were also present in the FTIR-CO spectrum of the bare nanocrystalline H-beta zeolite [33]. Focusing on the nickel-carbonyl region of interest, the most intense IR bands are clearly those peaking at 2214 and 2205 cm^{-1} of CO adsorbed on isolated Ni^{2+} ions counterbalancing the negative charge of the zeolite framework (i.e. at ion exchange positions) [33,42-44], that is, the nickel species generally considered as the active sites in Ni-aluminosilicate catalysts [2,13,15,19,25,26]. The different CO vibration frequency for these two ion-exchanged Ni^{2+} cations signs for a distinct electron accepting capability (i.e. Lewis acid strength) and likely reflects their location at exchange sites in different crystallographic positions within the complex intergrowth structure of zeolite beta [45]. Additionally, a component at 2196 cm^{-1} attributed to isolated Ni^{2+} cations grafted on acidic silanols [33,44,46], such as those associated to internal defects or stacking faults abundantly present in nanocrystalline beta [24,47], is also seen in the spectrum of the pre-reacted sample (Figure 7.2, spectrum a). Likewise, a weak component at 2150 cm^{-1} of CO coordinated to unsaturated Ni^{2+} ions on the surface of bulk-like NiO particles [33,44] can be perceived at low CO coverages (Figure 7.S3), in consistence with the detection by XRD of NiO-related peaks in this sample [24]. Bulk-like NiO particles, however, are widely regarded as inactive in ethylene oligomerization [2,18,25]. At this point, it should be mentioned that we did not find clear evidences for the presence of $(\text{Ni-OH})^+$ species in *fresh* 5Ni-beta, as indicated by the absence of an IR component at about 3630-3650 cm^{-1} in the OH stretching region [38,48] prior CO adsorption (Figure 7.S4). Furthermore, IR components at 2138 and 2095 cm^{-1} characteristic of $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$ adducts [24,42] were not discerned even at low CO coverage and, thus, only divalent nickel ions are concluded to exist on the surface of 5Ni-beta in its pre-reacted state, that is, after the thermal treatment in flowing N_2 at 300 °C preceding catalysis.

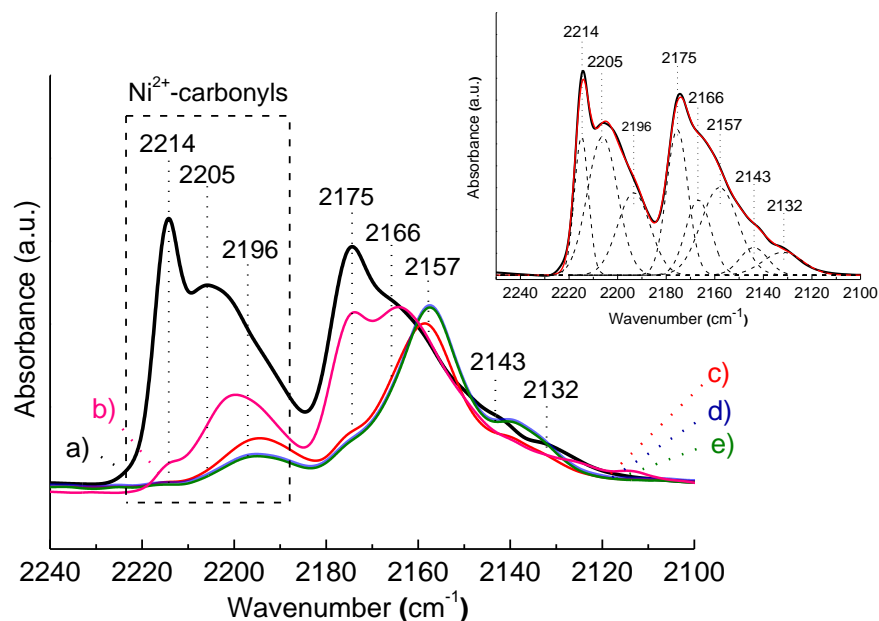


Figure 7.2. Time-resolved low-temperature FTIR-CO spectra (at CO saturation of Ni-carbonyl bands) for 5Ni-beta catalyst in its pre-reacted state (a) and after reaction with ethylene at 120 °C and 1 bar for 10 s (b), 8 min (c), 30 min (d), and 70 min (e). The deconvoluted spectrum corresponding to the fresh catalyst is shown at the top-right side for better visualization of the individual IR components.

As seen in Figure 7.2, a remarkable reduction in the intensity of the IR bands of isolated Ni^{2+} species is noticed already after 10 s of reaction. The decrease in intensity is particularly drastic for the bands at 2214 and 2205 cm^{-1} associated to ion-exchanged Ni^{2+} cations, for which their higher frequency relative to the other Ni^{2+} -related bands clearly signs for a stronger Lewis acidity. The intensity of these bands continues decreasing with time and becomes almost negligible after 30 min of reaction. Total extinction of the IR bands of CO interacting with ion-exchanged Ni^{2+} ions has also been recently reported upon exposing a microcrystalline Ni-H-beta (2.2 wt% Ni) catalyst to ethylene flow at 150 °C for 30 min [25]. However, these authors assigned the ion-exchanged Ni^{2+} species the role of active sites notwithstanding the significant activity exhibited by the catalyst even after 300 min of reaction at standard conditions ($T=120$ °C, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}=25.1$ bar) [25]. As seen in Figure 7.2, no further changes in the intensity of the Ni^{2+} -related bands are apparent in the reaction period of 30-70 min, during which isolated Ni^{2+} ions grafted on silanols (IR band at 2196 cm^{-1}) are practically the only nickel species remaining on the surface of 5Ni-beta (excluding those associated to catalytically-inactive bulk-like NiO nanoparticles). It is worth noting that the IR band at

2175 cm^{-1} experiences, as observed for the Ni-related bands, a significant decline in intensity with reaction time (Figure 7.2), indicating that ethylene also interacts with the surface Brønsted acid sites of 5Ni-beta at the investigated conditions.

The obvious parallelism between the initial decline in activity and the reduction in intensity of the Ni^{2+} -CO bands, particularly of those linked to ion-exchanged Ni^{2+} species, clearly points toward a close relationship between both phenomena. This observation also suggests that the ion-exchanged Ni^{2+} species, whose associated IR carbonyl bands exhibit the highest frequency and intensity among the Ni-related bands in the pre-reacted 5Ni-beta sample (Figure 7.2a), are probably those contributing the most to the initial high activity. At this point, it should be noted that monovalent Ni^+ ions, absent in the *fresh* sample, readily formed during the catalytic reaction, as corroborated by the observation of their characteristic dicarbonyl bands at 2138 and 2095 cm^{-1} at low CO coverage (Figure 7.S5). Formation of Ni^+ species can be accounted for by reduction of Ni^{2+} with ethylene, as previously reported [49,50]. However, the fact that the intensity of the Ni^+ -related carbonyl bands and the catalyst activity evolve oppositely with the progress of the reaction strongly points toward their role as spectators rather than as true active sites. On the other hand, detection by FTIR-CO spectroscopy of metallic Ni species, characterized by their monocarbonyl (Ni^0 -CO) and dicarbonyl (Ni^0 -(CO)₂) bands at 2072-2068 cm^{-1} and 2090 cm^{-1} , respectively, is not straightforward due to overlapping with the band at 2095 cm^{-1} of Ni^+ -(CO)₂ species [42]. Therefore, we applied X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), a highly sensitive surface technique, in order to ascertain whether Ni^0 species were present in the 5Ni-beta catalyst. Figure 7.3 shows the deconvoluted $\text{Ni}2p_{3/2}$ XP spectra for 5Ni-beta after pretreatment in flowing N_2 at 300°C for 3 h (a) and after *in situ* reaction with ethylene at 120°C and 1 bar for 2 h (b). Both spectra exhibited two main components at 857.7 eV and 854.3 eV, together with a satellite peak at higher BE, that are assigned to, respectively, highly dispersed Ni^{2+} ions and NiO [51]. The small component at 855.5 eV observed in the spectrum of 5Ni-beta after reaction with ethylene for 2 h (Figure 7.3b) is related to Ni^+ species [52] formed under reaction conditions, as also concluded from FTIR-CO (Figure 7.S5). Moreover, the absence of a component located at ca. 852 eV [52] indicates that Ni^0 species were not present on the surface of 5Ni-beta both before and after reaction.

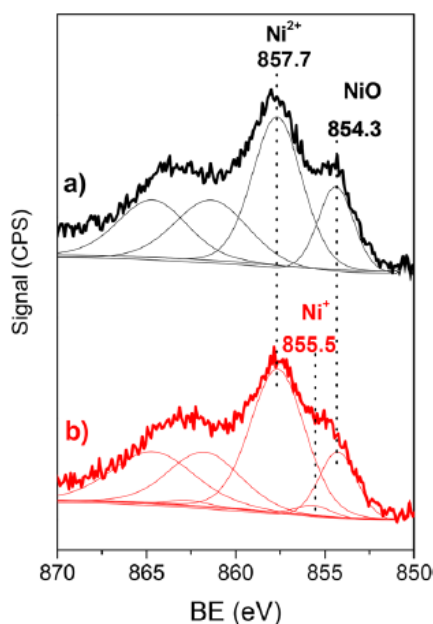


Figure 7.3. Ni_{2p_{3/2}} XP spectra of 5Ni-beta catalyst in its *fresh* state (a) and after *in situ* reaction with ethylene at 120 °C and 1 bar for 2 h (b).

Parallel to the decline with time-on-stream of the catalytic activity and the intensity of the Ni²⁺- and H⁺-related carbonyl bands we also observed the development of IR bands, resistant to evacuation, characteristic of CH₃ and CH₂ groups [34,53-55] that evidence the formation of acyclic hydrocarbon species (Figure 7.S6) irreversibly adsorbed (hence, playing the role of spectators) on both the nickel cations and the Brønsted acid sites of 5Ni-beta. The fact that for the series of Ni-beta catalysts the intensity of these bands raises with the increase in nickel content (Figure 7.S7), and therefore with the decrease in the amount of available Brønsted acid sites [24], suggests that the hydrocarbon spectator species are mainly located at the Ni²⁺ sites, most likely at those in ion exchange positions for which the corresponding IR-CO bands resulted the most affected during catalysis.

Collectively, our results advocate for isolated Ni²⁺ ions grafted on silanols as the relevant surface active nickel sites in the *working* Ni-beta catalysts rather than the generally accepted nickel cations counterbalancing the negative charge of the zeolite framework. This arises from the milder Lewis acid character of the former species, which provides a more favorable binding of the reactant ethylene allowing easy desorption of products in opposition to the more acidic ion-exchanged Ni²⁺ cations on

which the intermediates become irreversibly adsorbed causing their blockage short after the beginning of the oligomerization reaction.

7.3.2. Initiation mechanism of ethylene oligomerization on Ni-beta

In the next step of our study, the mechanism of activation-oligomerization of ethylene on 5Ni-beta was investigated by temperature-resolved FTIR spectroscopy under dynamic flow of ethylene at constant pressure of 1.5 mbar to ensure detection of the adsorbed $\text{Ni}\cdots\text{C}_x\text{H}_y$ molecular complexes. A low initial adsorption temperature of $-100\text{ }^\circ\text{C}$ was adopted here to prevent reaction of ethylene, which has been reported to occur fast on Ni-aluminosilicates even at room temperature [2,3,23,37]. Subsequently, the temperature in the IR cell was progressively increased up to $120\text{ }^\circ\text{C}$ enabling the oligomerization reaction to proceed at a sufficiently slow rate to have chance for capturing the involved intermediates while simultaneously analyzing the desorbed products by online MS. The temperature-resolved FTIR-ethylene spectra in different IR regions are presented in Figure 7.4 at selected temperatures in the range of $-100\text{ }^\circ\text{C}$ to $120\text{ }^\circ\text{C}$. At the initial adsorption temperature of $-100\text{ }^\circ\text{C}$, ethylene interacted weakly with the surface sites of the pristine H-beta zeolite, as indicated by the IR bands at 3093, 3065, 3005, 2975, 1613, 1440, and 1340 cm^{-1} (Figure 7.S8) of physically adsorbed ethylene [34,53]. Differently, at $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ethylene adsorbed stronger on 5Ni-beta producing additional IR bands at 1587 and 1424 cm^{-1} (spectrum 1 in Figure 7.4 and Figure 7.S9 for a clearer visualization) attributable to the $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching and $\delta(\text{CH}_2)$ bending vibrations, respectively, of ethylene π -bonded to the cationic Ni^{2+} sites [53,56]. Moreover, the presence of C-H vibration bands at 3277, 3227, and 3189 cm^{-1} (superimposed to broad bands of perturbed O-H groups), and a weak $\text{C}\equiv\text{C}$ vibration feature at 2164 cm^{-1} (Figure 7.S9) unambiguously support the formation of acetylenic ($\text{HC}\equiv\text{C}-$) species [57] at $-100\text{ }^\circ\text{C}$, remaining visible up to a temperature of $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 7.4a). These features indicate that ethylene readily undergoes C-H bond dissociation following its coordination to the Ni^{2+} sites, leading to the formation of the observed acetylenic species. Hence, during the dissociative adsorption of ethylene the release of H species to the catalyst surface must have occurred to generate these acetylenic species. Taking into account that both H_2 and alkanes have been detected by GC-MS at very short reaction times in the absence of any external source of hydrogen, our results suggest that the H species (i.e. H^+/H^- ions and/or $\text{H}\cdot$ radicals) may recombine

and desorb as molecular H₂ (Figure 7.S2) and also react with weakly adsorbed π -bonded ethylene or intermediate species (e.g. Ni-alkyl) located at a suitable distance to form C₂ and C₄ alkanes as self-hydrogenated products. Based on the above observations, it seems reasonable that the formation of H₂, ethane, and butane decreases once the ethylene-to-acetylene conversion is over and the generated H species have been consumed. The formation of alkanes is further supported by the presence of IR components at 2942 and 2880 cm⁻¹ related to ethane [58] in the temperature range from -58 °C to -25 °C (Figure 7.4b) and its release to the gas phase at ca. -25°C, as evidenced in the online MS analyses (Figure 7.5).

Concomitant to the onset of detection of acetylenic species at -100 °C, a weak feature at 1814 cm⁻¹ assignable to the stretching vibration of Ni-H species [59,60] was also perceived (Figure 7.S10a). The absence of this band upon adsorbing deuterated ethylene (Figure 7.S10b) adds support to this assignment. It seems plausible that the H species released to the catalyst surface during the formation of acetylenic species may also react with a nearby Ni²⁺ Lewis acid site leading to the observed Ni-H species. Thus, we cannot rule out this as a possible route for the creation of active Ni-H Cossee-Arlman sites. However, it is worth mentioning that we do not observe any correlation between the formation of such Ni-H species and the detection of butenes in the gas phase products, as it will be discussed later. Therefore, we consider only a minor contribution, if any, of these Ni-H species to the overall dimerization path. The fact that the Ni-H species are detected only after contacting ethylene with the 5Ni-beta catalyst allows us to exclude, in contrast to what has been proposed in recent studies [13,26] their formation by reaction of the originally present nickel cations with Brønsted acid sites during the thermal pretreatment of the catalyst. In turn, new IR bands at 3015, 1411, and 1602 cm⁻¹ corresponding to, respectively, the C-H stretching, C-H bending, and C=C vibrations of vinyl-type (CH₂=CH-) species [61,62] emerge at a temperature of around -33 °C (Figure 7.4) accompanied by an increase in intensity of the Ni-H band (Figure 7.S10a). The vinyl bands reach their maximum at about -4 °C and then gradually decline at increasing temperatures until their intensity practically vanish at 55 °C. Meanwhile, bands at 1479 and 1370 cm⁻¹ related to the C-H bending vibrations of, respectively, CH₂ and CH₃ species of ethyl groups [56] emerge at -4 °C and remain visible up to the temperature of 55 °C (Figure 7.4d) above which the IR bands of Ni-H and vinyl species are almost extinguished.

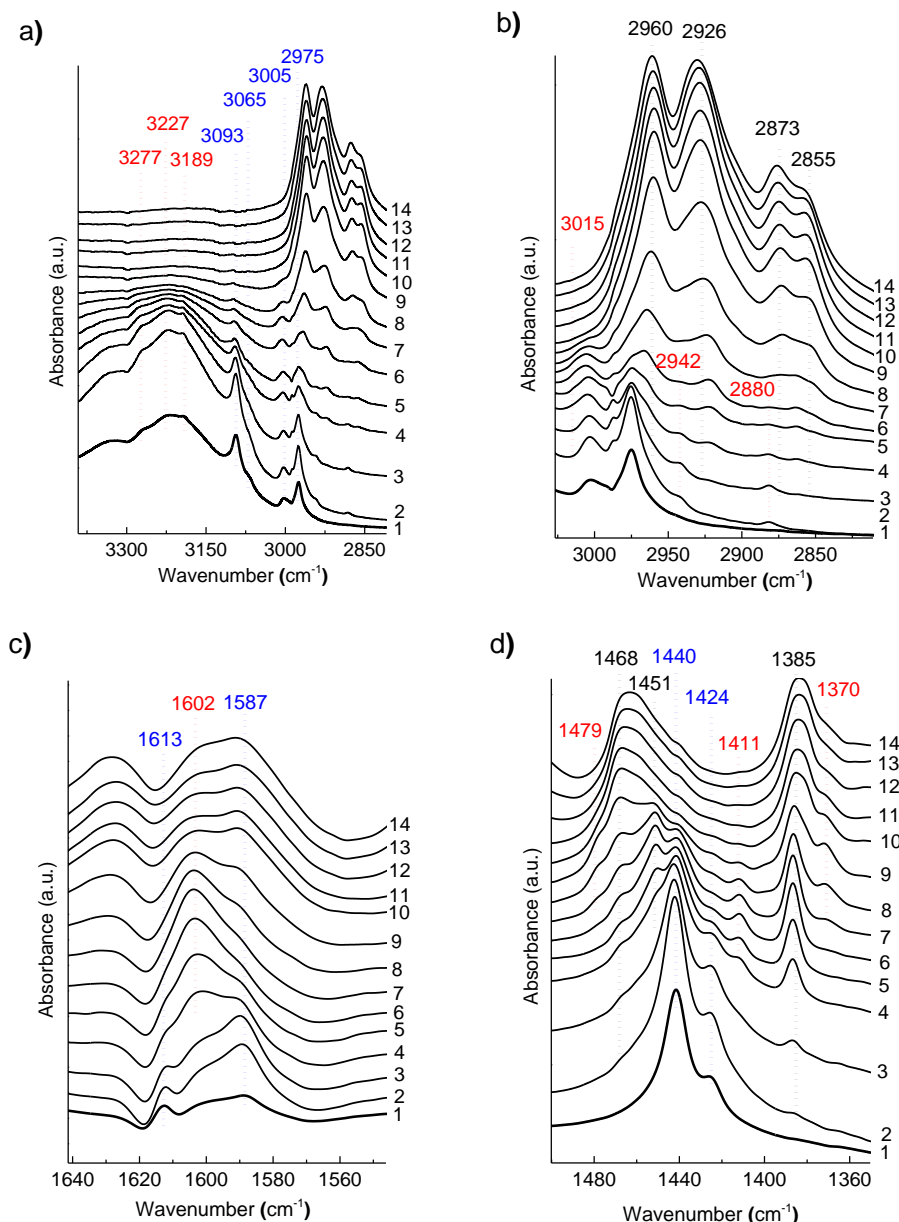


Figure 7.4. Temperature-resolved FTIR spectra in different regions (a-d) during the in situ reaction of ethylene with 5Ni-beta at a constant pressure of 1.5 mbar: (1) -100 °C, (2) -58 °C, (3) -48 °C, (4) -33 °C, (5) -25 °C, (6) -15 °C, (7) -4 °C, (8) 5 °C, (9) 26 °C, (10) 55 °C, (11) 66 °C, (12) 88 °C, (13) 107 °C, (14) 120 °C. Spectra have been up-shifted for the sake of clarity.

Concurrently to the onset of detection of the vinyl-type intermediates at around -33 °C, butenes start to be observed in the online MS analysis of desorbing gas phase products (Figure 7.5). The fact that their concentration first increases smoothly up to 55 °C and then raises exponentially beyond this temperature, coinciding with the sharp decline in intensity of the vinyl-related bands (Figure 7.4), signs for a relevant role of nickel-vinyl-hydride species in the initial activation and dimerization of ethylene on the

active nickel sites. Consecutive to the detection of butenes, butane is observed by MS at 20 °C (Figure 7.5) evidencing the occurrence of butenes self-hydrogenation through their reaction with the H species generated upon the dissociative adsorption of ethylene, as discussed beforehand. The intensity of the butane MS signal grows parallel to that of butenes at increasing temperatures, attains its maximum about 10 min after reaching 120 °C and then decreases due, probably, to the consumption of the surface H species. These observations concur with the formation of ethane and butane during the first events of the oligomerization reaction in the experiment performed at 120 °C and 1 bar (Figure 7.1).

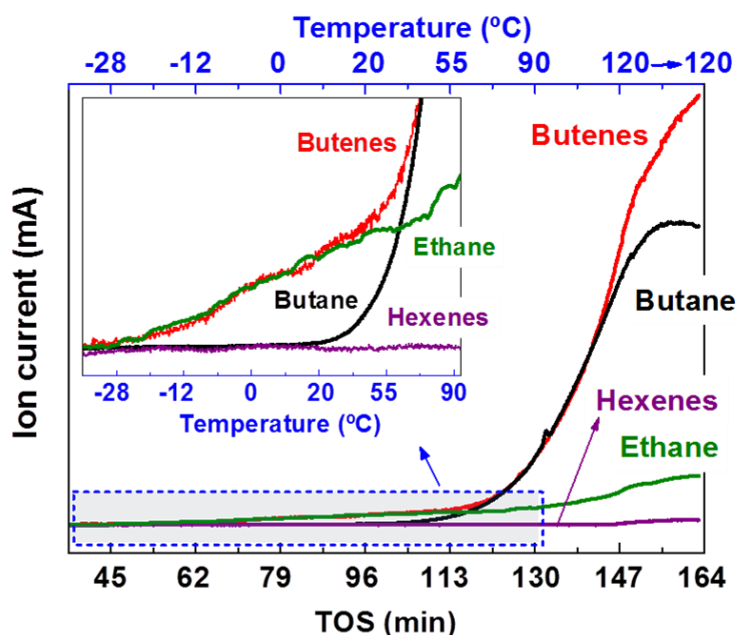
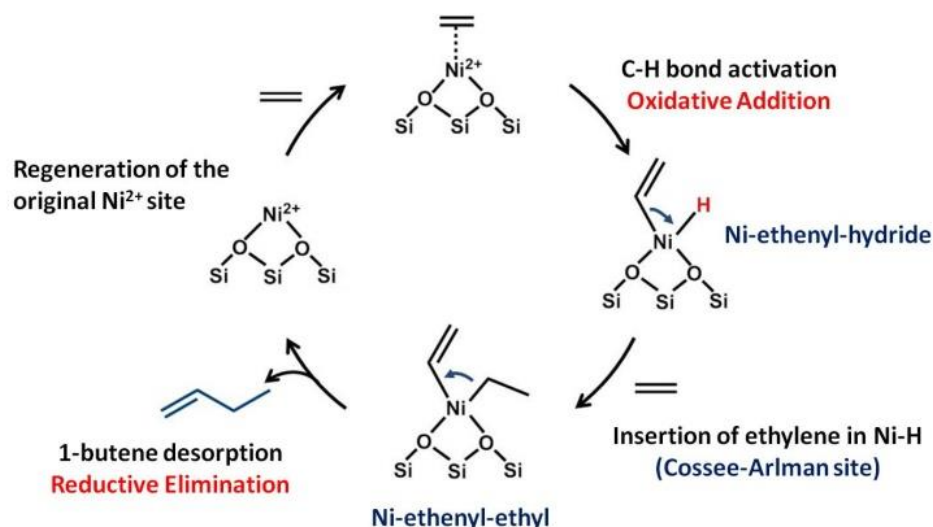


Figure 7.5. Continuous monitoring by online MS of the gas phase products leaving the IR cell during the exposure of 5Ni-beta to 1.5 mbar of flowing ethylene at increasing temperatures from -100 °C to 120 °C.

Furthermore, IR bands corresponding to the stretching and bending vibration modes of CH₃ (ν_{as} = 2960 cm⁻¹; ν_s = 2873 cm⁻¹; δ = 1385 cm⁻¹) and CH₂ (ν_{as} = 2926 cm⁻¹; ν_s = 2855 cm⁻¹; δ = 1468 and 1451 cm⁻¹) groups are detected at temperatures as low as -48 °C (Figure 7.4). The fact that their intensities grow at increasing temperatures without evolving into other species until the completion of the experiment, even after subsequent evacuation of the IR cell, prompts us to assign the associated hydrocarbon species the role of spectators. Due to their almost identical bond vibration frequencies, these spectator species could be considered the precursors of the irreversibly adsorbed aliphatic acyclic hydrocarbons (Figure 7.S6) that caused the blockage of the most acidic

ion-exchanged Ni^{2+} ions, as discussed in the first part of this study. The detection in the temperature-resolved FTIR-ethylene experiments of the hydrocarbon spectators at temperatures below that at which the vinyl-related IR bands start to develop suggests that the later intermediates are mostly formed on the mildly acidic grafted Ni^{2+} cations which we propose here as the most likely active nickel sites in *working* Ni-beta catalysts.

It should be mentioned that the fact that butadiene was not detected by MS in the desorbing products during the whole FTIR-ethylene experiment and the lack of any spectroscopic evidence for the formation of new OH groups, whose IR bands would be expected at 3610 and 3640 cm^{-1} (see Figure 7.S11), prompts us to rule out the formation of the Ni-H (or Ni-ethene-H) Cossee-Arlman centers initiated by proton transfer as recently suggested based on DFT [26] (Scheme 7.S1). Moreover, the detection in the present study of vinyl and terminal CH_3 groups in the reaction intermediates seems also discrepant with an oligomerization pathway involving metallacycles [15] (Scheme 7.S2). Conversely, based on our experimental results evidencing a clear correspondence between the temperature-evolution for the detected intermediates and the desorbing products, we propose the mechanism depicted in Scheme 7.2 for the initial activation and dimerization of ethylene on Ni-beta. According to this, ethylene first coordinates *via* π -bonding to the Ni^{2+} site and then activates its C-H bond through oxidative addition leading to a nickel-ethenyl-hydride intermediate. Subsequently, dimerization proceeds similar to the classical Cossee-Arlman pathway by insertion of a second ethylene molecule into the Ni-H bond generating a nickel-ethenyl-ethyl species. Chain termination likely occurs by reductive elimination (i.e. the step reverse to the initial oxidative activation) releasing 1-butene and restoring the original Ni^{2+} center, thus closing the catalytic cycle.



Scheme 7.2. Simplified catalytic cycle proposed for the activation and dimerization of ethylene on the active Ni²⁺ centers of Ni-beta catalysts.

7.4. Conclusions

In summary, the applied experimental methodology coupling reaction kinetics with *in situ* FTIR spectroscopy at 120°C and 1 bar with unparalleled high initial temporal resolution enabled us to identify isolated Ni²⁺ ions grafted on acidic silanols, characterized by an IR band at 2196 cm⁻¹, as the main active nickel species in the oligomerization of ethylene on *working* Ni-beta catalysts. Moreover, a mechanism for the initial activation-dimerization of ethylene on the active Ni²⁺ centers is proposed based, for the first time, on the intermediates experimentally detected by temperature-resolved FTIR-ethylene spectroscopy coupled to online MS analysis of desorbed products. This mechanism entails the oxidative C-H bond activation of ethylene on the Ni²⁺ site leading to a nickel-ethenyl-hydride intermediate that subsequently evolves similar to the classical Cossee-Arlman mechanism. Our approach paves the way to decipher the structure of active Ni sites and the likely mechanism operating during the functioning of other promising Ni-based catalysts (e.g. Ni-Al-MCM-41, Ni-SiO₂-Al₂O₃, etc.) as an essential step towards the implementation of a greener ethylene oligomerization technology.

Acknowledgments

This work was supported by the MINECO of Spain through the Severo Ochoa Program for Centers of Excellence (SEV 2016-0683) and ENE2014-5761-R project. The authors extend their acknowledgement to the EU project OCMOL (“Oxidative Coupling of Methane followed by Oligomerization to Liquids”, 7th Framework Programme, GA n° 228953).

7.5. References

- [1] J. Skupinska. *Chem. Rev.* 91 (1991) 613-648.
- [2] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2412-2426.
- [3] W. Keim. *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2013) 12492-12496.
- [4] D. S. McGuinness. *Chem. Rev.* 111(2011) 2321-2341.
- [5] A. M. Al-Jarallah, J. A. Anabtawi, M. A. B. Siddiqui, A. M. Aitani, A. W. Al-Sa'doun. *Catal. Today* 14 (1992) 1-121.
- [6] P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen. *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2013) 11980-11987.
- [7] A. Galadima, O. Muraza. *J. Ind. Eng. Chem.* 37 (2016) 1-13.
- [8] P. Cossee. *J. Catal.* 3 (1964) 80-88.
- [9] E. J. Arlman, P. Cossee. *J. Catal.* 3 (1964) 99-104.
- [10] J. Heveling, C. P. Nicolaidis, M. S. Scurrrell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 126-127.
- [11] J. Heveling, C. P. Nicolaidis, M. S. Scurrrell. *Appl. Catal. A* 173 (1998) 1-9.
- [12] M. D. Heydenrych, C. P. Nicolaidis, M. S. Scurrrell. *J. Catal.* 197 (2001) 49-57.
- [13] K. Toch, J. W. Thybaut, G. B. Marin. *Appl. Catal. A* 489 (2015) 292-304.
- [14] G. Wendt, J. Finster, R. Schoellner, H. Siegel. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 7 (1981) 978-992.
- [15] R. D. Andrei, M. I. Popa, F. Fajula, V. Hulea. *J. Catal.* 323 (2015) 76-84.
- [16] M. Hartmann, A. Poeppel, L. Kevan. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9906-9910.
- [17] V. Hulea, F. Fajula. *J. Catal.* 225 (2004) 213-222.
- [18] A. Lacarriere, J. Robin, D. Swierczynski, A. Finiels, F. Fajula, F. Luck, V. Hulea. *ChemSusChem* 5 (2012) 1787-1792.
- [19] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20360-20364.
- [20] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 1078-1082.
- [21] L. Bonneviot, D. Olivier, M. Che. *J. Mol. Catal.* 21 (1983) 415-430.
- [22] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. *Appl. Catal. A* 301 (2006) 196-201.
- [23] M. Lallemand, O. A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. *Appl. Catal. A* 338 (2008) 37-43.
- [24] M. Martinez, M. A. Arribas, P. Concepcion, S. Moussa. *Appl. Catal. A* 467 (2013) 509-518.

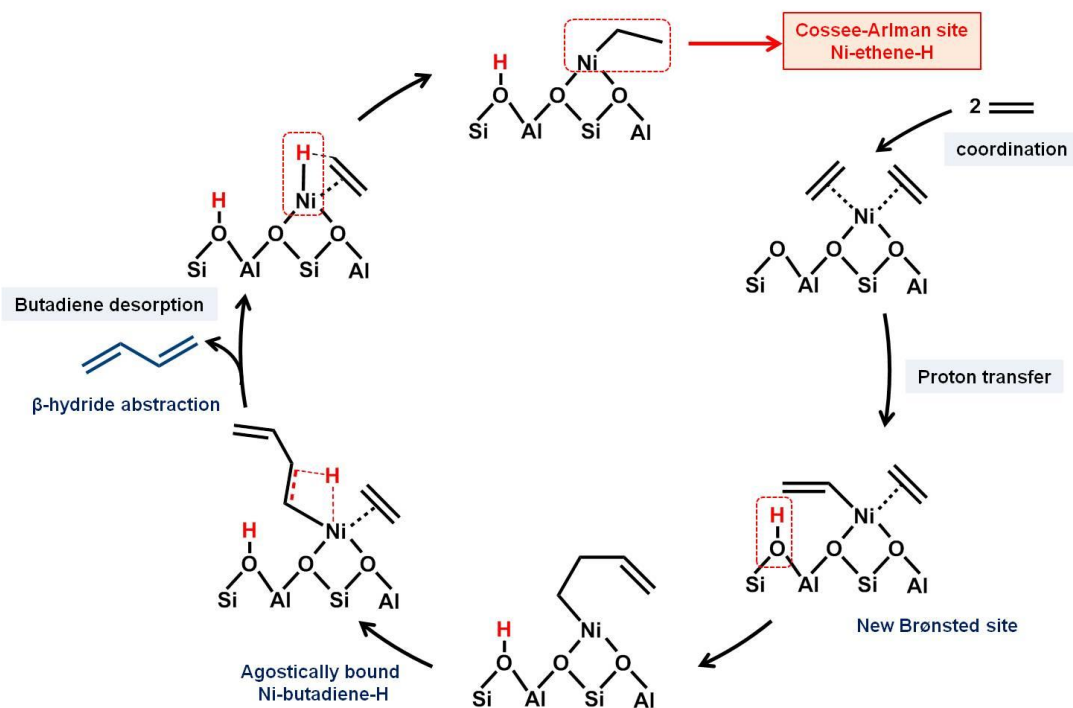
- [25] R. Henry, M. Komurcu, Y. Ganjkanlou, R. Y. Brogaard, L. Lu, K.-J. Jens, G. Berlier, U. Olsbye. *Catal. Today* 299 (2018) 154-163.
- [26] R. Y. Brogaard, U. Olsbye. *ACS Catal.* 6 (2016) 1205-1214.
- [27] I. V. Elev, B. N. Shelimov, V. B. Kazanskii. *J. Catal.* 89 (1984) 470-477.
- [28] M. Hartmann, A. Poppl, L. Kevan. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 17494-17496.
- [29] F. T. T. Ng, D. C. Creaser. *Appl. Catal. A* 119 (1994) 327-339.
- [30] J. R. Sohn, W. C. Park. *Appl. Catal. A* 239 (2003) 269-278.
- [31] J. R. Sohn, W. C. Park, H. W. Kim. *J. Catal.* 209 (2002) 69-74.
- [32] J. R. Sohn, W. C. Park, S.-E. Park. *Catal. Lett.* 81 (2002) 259-264.
- [33] S. Moussa, M. A. Arribas, P. Concepcion, A. Martinez. *Catal. Today* 277 (2016) 78-88.
- [34] M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5664-5672.
- [35] I. Agirrezabal-Telleria, E. Iglesia. *J. Catal.* 352 (2017) 505-514.
- [36] S. Forget, H. Olivier-Bourbigou, D. Delcroix. *ChemCatChem* 9 (2017) 2408-2417.
- [37] E. D. Metzger, R. J. Comito, C. H. Hendon, M. Dinca. *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 757-762.
- [38] E. Borfecchia, K. A. Lomachenko, F. Giordanino, H. Falsig, P. Beato, A. V. Soldatov, S. Bordiga, C. Lamberti. *Chem. Sci.* 6 (2015) 548-563.
- [39] C. P. Nicolaidis, M. S. Scurrall, P. M. Semano. *Appl. Catal. A* 245 (2003) 43-53.
- [40] K. Góra-Marek, J. Datka. *Appl. Catal. A* 302 (2006) 104-109.
- [41] E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci, D. A. J. M. Ligthart, W. Chen, F. Mauge, M. S. Rigutto, J. A. R. V. Veen. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 21416-21429.
- [42] A. Penkova, S. Dzwigaj, R. Kefirov, K. Hadjiivanov, M. Che. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8623-8631.
- [43] K. Góra-Marek, A. Glanowska, J. Datka. *Microporous Mesoporous Mater.* 158 (2012) 162-169.
- [44] M. Mihaylov, K. Hadjiivanov. *Langmuir* 18 (2002) 4376-4383.
- [45] J. Dedecek, L. Capek, D. Kaucky, Z. Sobalik, B. Wichterlova. *J. Catal.* 211 (2002) 198-207.
- [46] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev. *J. Catal.* 185 (1999) 314-323.
- [47] A. A. Gabrienko, I. G. Danilova, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, D. Freude, A. G. Stepanov. *Microporous Mesoporous Mater.* 131 (2010) 210-216.
- [48] D. S. Hall, D. J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B. R. MacDougall. *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 6771-6784.
- [49] T. Cai. *Catal. Today* 51 (1999) 153-160.
- [50] T. Cai, D. Cao, Z. Song, L. Li. *Appl. Catal. A* 95 (1993) L1-L7.
- [51] R. Baran, I. I. Kaminska, A. Srebowata, S. Dzwigaj. *Microporous Mesoporous Mater.* 169 (2013) 120-127.
- [52] R. Dominick, G. Held, P. Witte, H.-P. Steinrück. *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 1902-1908.

- [53] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Damin, A. Zecchina. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15024-15031.
- [54] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina. *Chem. Rev.* 105 (2005) 115-183.
- [55] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Damin, A. Zecchina. *J. Catal.* 240 (2006) 172-181.
- [56] D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, L. Carnelli, G. Ricchiardi, A. Zecchina. *Langmuir* 10 (1994) 3094-3104.
- [57] I. Castellanos, O. Marie. *Catal. Today* 283 (2017) 54-65.
- [58] V. B. Kazansky, E. A. Pidko. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2103-2108.
- [59] S. Ramakrishnan, S. Chakraborty, W. W. Brennessel, C. E. D. Chidsey, W. D. Jones. *Chem. Sci.* 7 (2016) 117-127.
- [60] N. A. Eberhardt, H. Guan. *Chem. Rev.* 116 (2016) 8373-8426.
- [61] M. Nikow, M. J. Wilhelm, H.-L. Dai. *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 8857-8870.
- [62] J. R. Durig, S. A. Johnston, T. F. Moore, J. D. Odom. *J. Mol. Struct.* 72 (1981) 85-97.

7.6. Supporting Information

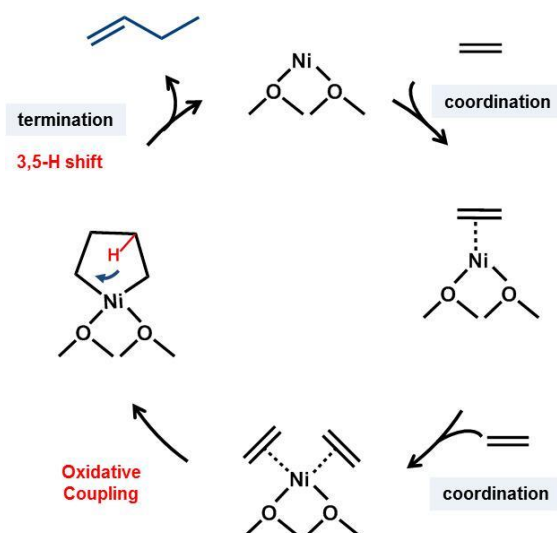
	m/z values										
	26	27	28	29	30	43	55	56	58	69	84
Ethylene	55	62	100	5	-	-	-	-	-	-	-
Ethane	22	35	100	21	30	-	-	-	-	-	-
Butenes	10	25	30	15	1	6	50	100	5	-	-
Butane	10	40	35	45	3	100	2	1	15	-	-
Hexenes	5	35	5	20	3	60	65	100	10	25	30

Table 7.S1. Characteristic mass fragmentations (m/z signals) and relative peak intensities, taking the most intense m/z peak for each compound as 100, for ethylene and relevant reaction products. The specific m/z values used in the identification of each compound during the acquisition of the online MS spectra are highlighted in bold.



Scheme 7.S1. Simplified route proposed for the generation of Cossee-Arlman centers (Ni-H or Ni-ethene-H) in nickel-aluminosilicate catalysts initiated by proton transfer [1].

According to this pathway, the heterolytic cleavage of a C-H bond of ethylene coordinated at a charge-balancing Ni^{2+} site leads to a nickel-vinyl species and H that generates a new Brønsted acid site on a nearby lattice O atom. Insertion of a second ethylene molecule into the Ni-C bond of the Ni-vinyl species forms Ni-butenyl which releases butadiene through β -hydride abstraction to the same Ni ion, creating the Ni-H Cossee-Arlman site [1].



Scheme 7.S2. Metallacycle mechanism proposed for the oligomerization of ethylene catalyzed by nickel.

The metallacycle route, originally proposed for the selective trimerization of ethylene on Phillips (Cr/SiO_2) catalysts [2-5], involves the formation of a metallacyclopentane intermediate via oxidative coupling of two ethylene molecules coordinated to the metal site. Chain propagation then occurs by insertion of additional ethylene molecules into any of the two metal-C bonds forming larger metallacycles, while chain termination can take place through a direct hydrogen shift or via stepwise β -hydride elimination to the metal site followed by reductive elimination releasing the corresponding linear α -olefin. More recently, the metallacycle mechanism has been suggested in order to account for the product distribution during the heterogeneous oligomerization of ethylene over Ni-Al-SBA-15 catalysts [6].

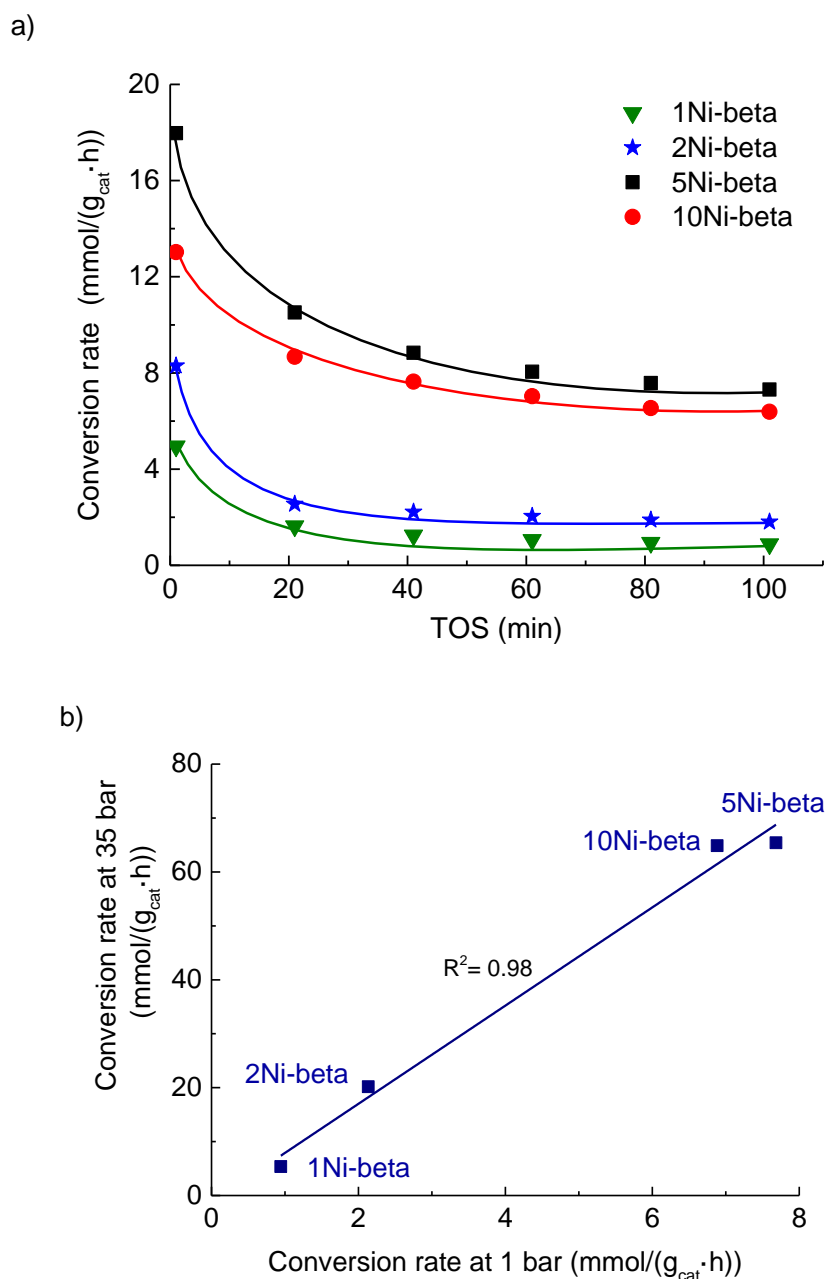


Figure 7.S1. (a) Ethylene conversion rates at 120 °C, 1 bar, and WHSV of 33 h⁻¹ as a function of time-on-stream (TOS) for Ni-beta catalysts loaded with different amounts of nickel (1-10 wt%); (b) Correlation between the steady state ethylene conversion rates at the reaction pressure of 1 bar (120 °C, 33 h⁻¹) and 35 bar (120 °C, 2.1 h⁻¹).

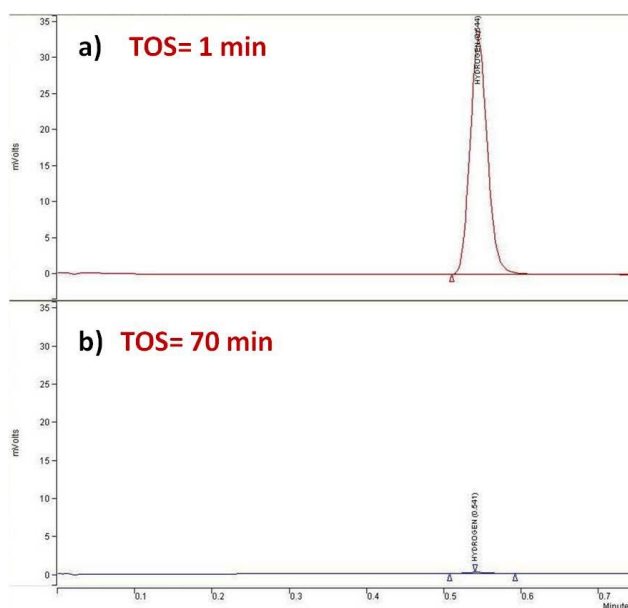


Figure 7.S2. Chromatograms evidencing the initial formation of H₂ upon reacting 5Ni-beta with ethylene at 120 °C and 1 bar for 1 min (a) and its practical absence after 70 min of reaction (b). The analyses were performed by manually injecting a representative sample of the gaseous effluent in a Varian 3800 GC specially equipped for H₂ detection (5Å Molecular Sieve column, TCD-type detector, Ar as carrier gas).

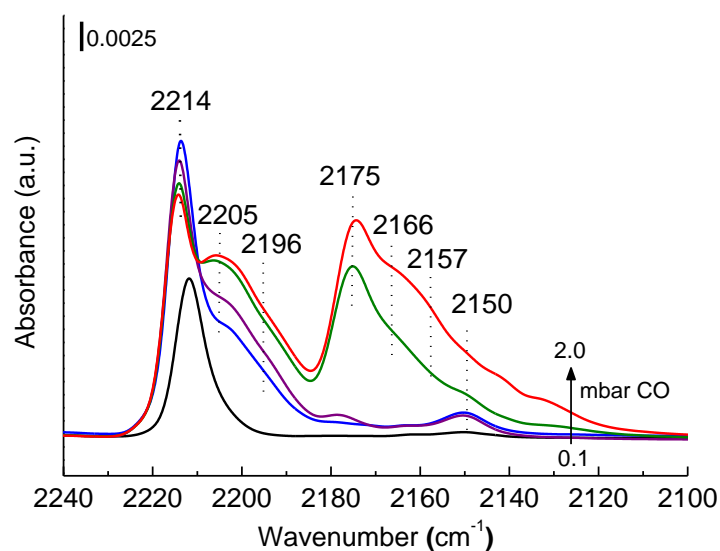


Figure 7.S3. FTIR spectra of CO adsorption recorded at -176 °C for pre-reacted (i.e. after in situ pretreatment in flowing N₂ at 300 °C) 5Ni-beta sample at increasing CO pressures (0.1→2.0 mbar).

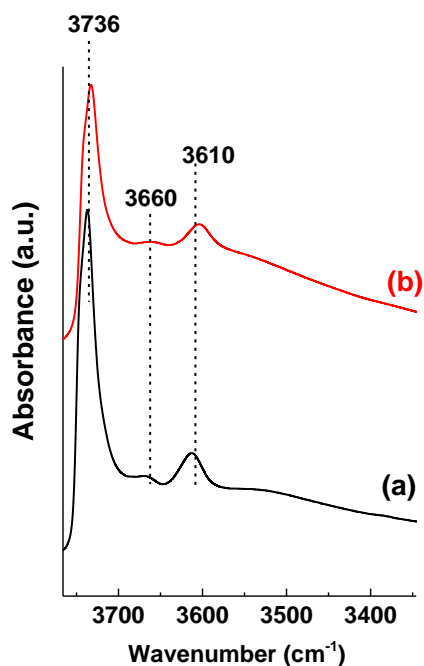


Figure 7.S4. Normalized FTIR spectra in the OH stretching region of a) pristine H-beta zeolite, and b) 5Ni-beta sample after *in situ* pretreatment in flowing N₂ at 300 °C.

The FTIR spectrum of activated pristine H-beta zeolite in the OH stretching region (spectrum a) showed three distinct features with maxima at ca. 3736, 3660, and 3610 cm⁻¹ assigned to the $\nu(\text{O-H})$ vibration modes of silanols, extraframework aluminium species, and Brønsted acid sites, respectively. After nickel incorporation (spectrum b), a reduction in the intensities of the peaks at 3736 and 3610 cm⁻¹ is observed due to the replacement of some acidic protons by nickel ions. Furthermore, no additional peak in the 3630–3650 cm⁻¹ region attributable to Ni-OH species [7] could be detected in the activated 5Ni-Beta sample.

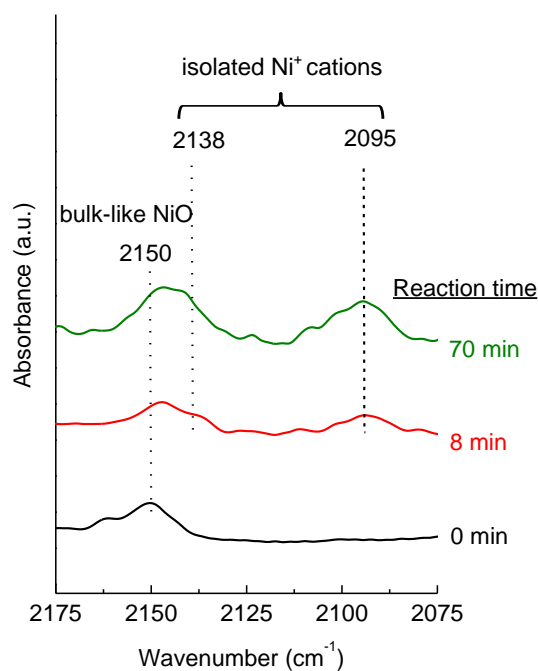


Figure 7.S5. Low temperature FTIR-CO spectra at low CO coverage (0.1 mbar) for the 5Ni-beta catalyst showing the development of dicarbonyl Ni⁺ bands at 2138 and 2095 cm⁻¹ upon reaction with ethylene at 120 °C and 1 bar for selected reaction times. The component at 2150 cm⁻¹ of CO coordinated to unsaturated Ni²⁺ species on the surface of bulk-like NiO particles (reported as inactive in ethylene oligomerization) remains almost unaffected during the catalytic reaction. Spectra are up-shifted for better visualization.

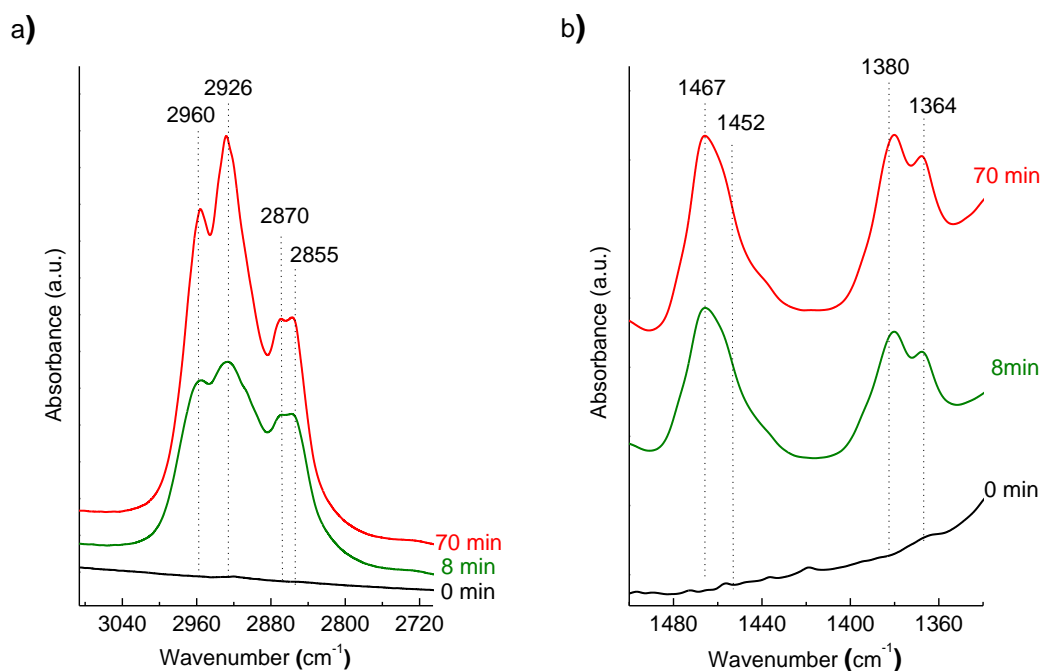


Figure 7.S6. FTIR spectra (normalized by overtone area) in the C-H stretching (a) and bending (b) vibration regions for 5Ni-beta in its pre-reacted state (spectrum at 0 min) and after reaction with ethylene at 120 °C and 1 bar for 8 and 70 min and subsequent evacuation of the cell at 120 °C for 1 h under dynamic vacuum of 10⁻⁵ mbar. The characteristic sp³ C-H stretching and bending IR bands of CH₃ (ν_{as} = 2960 cm⁻¹, ν_s = 2870 cm⁻¹, δ_s = 1364-1380 cm⁻¹, δ_{as} = 1440-1470 cm⁻¹) and CH₂ (ν_{as} = 2926 cm⁻¹, ν_s = 2855 cm⁻¹, δ = 1440-1470 cm⁻¹) groups [8-11] are clearly perceived.

From the intensities of the peaks assigned to CH₂ and CH₃ asymmetric stretches, a CH₂/CH₃ ratio of ca. 1.14 and 1.24 is obtained for the irreversibly adsorbed hydrocarbons (spectators) after 8 and 70 min of reaction, respectively, evidencing a minor increase in chain length with reaction time. Considering that a CH₂/CH₃ ratio of 2 and 3 has been reported for the asymmetric C-H stretches of *n*-hexane and *n*-octane, respectively [12], we infer that those spectators are mainly short-chain aliphatic acyclic hydrocarbons.

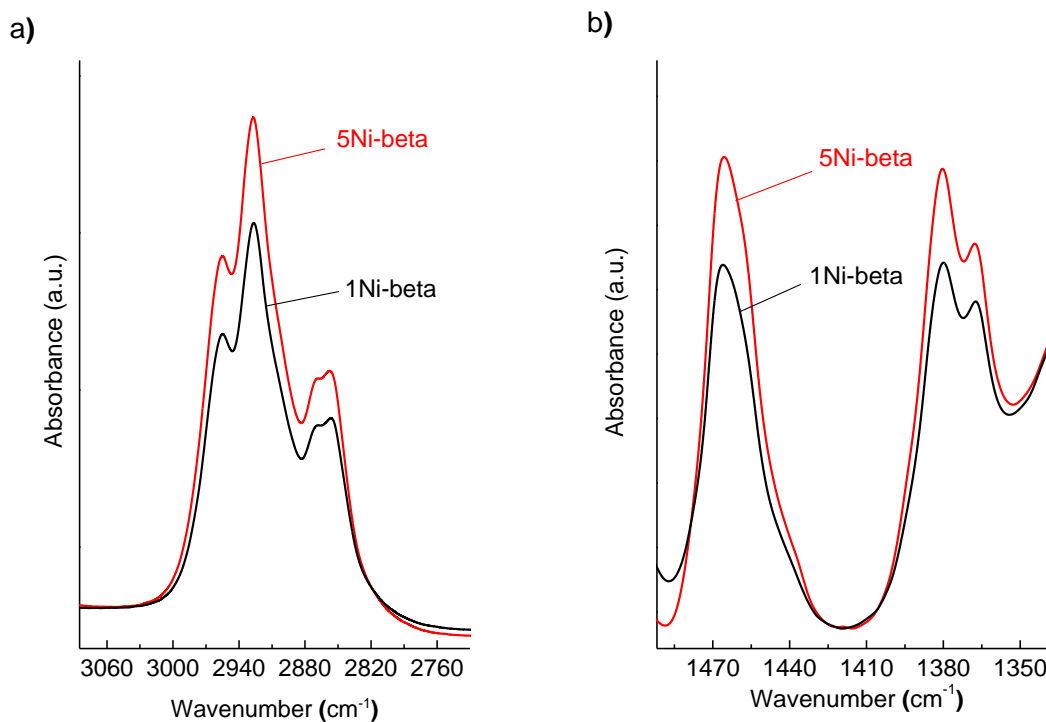


Figure 7.S7. Normalized FTIR spectra in the C-H stretching (a) and bending (b) vibration regions for Ni-beta samples loaded with 1 and 5 wt% Ni after in situ reaction with ethylene for 70 min at 120 °C and 1 bar followed by evacuation at this temperature for 1 h under dynamic vacuum of 10^{-5} mbar. The higher concentration of hydrocarbon species irreversibly adsorbed on the surface of the highly-loaded 5Ni-beta catalyst exhibiting a 2.5-fold lower amount of Brønsted acid sites than 1Ni-beta [13] is an indication that they predominantly form at the cationic nickel centers.

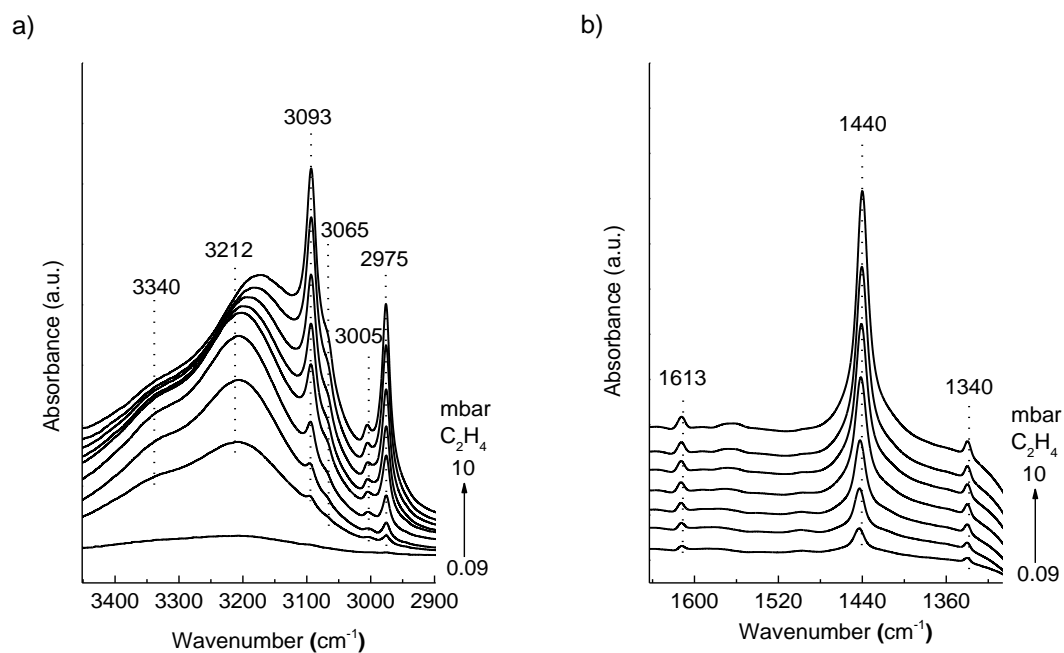


Figure 7.S8. FTIR spectra in the C-H stretching (a) and bending (b) regions of ethylene adsorbed at -100 °C on pristine H-beta zeolite at increasing ethylene doses (from 0.09 to 10 mbar). Spectra have been up-shifted for clarity.

Ethylene adsorbs only physically on the surface OH groups of Ni-free H-beta zeolite, as inferred from the presence of IR bands of CH₂ groups in the C-H stretching (3093, 3065, 3005, and 2975 cm⁻¹, left graph) and bending (1440 and 1340 cm⁻¹) regions and the ν[C=C] stretching band at 1613 cm⁻¹. Broad IR bands peaking at around 3340 and 3210 cm⁻¹ correspond to the shift towards lower frequencies of the O-H stretching bands of the zeolite perturbed by ethylene.

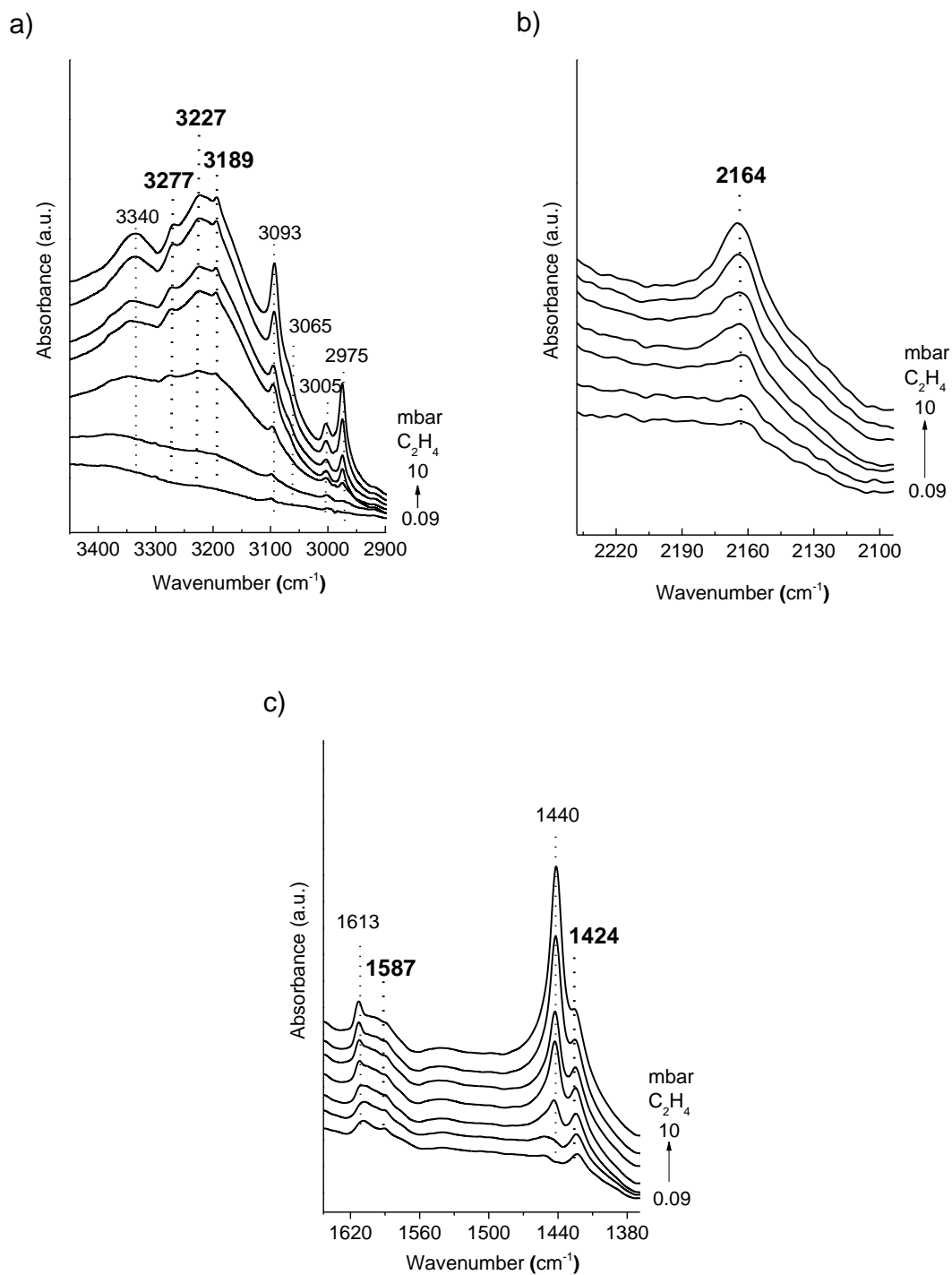


Figure 7.S9. FTIR spectra recorded in different IR regions (a-c) upon adsorption of ethylene at $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ on 5Ni-beta catalyst at increasing ethylene doses from 0.09 to 10 mbar. Spectra have been up-shifted for clarity. The bands related to ethylene π -bonded to Ni^{2+} cations and acetylenic species (see main text) are highlighted in bold.

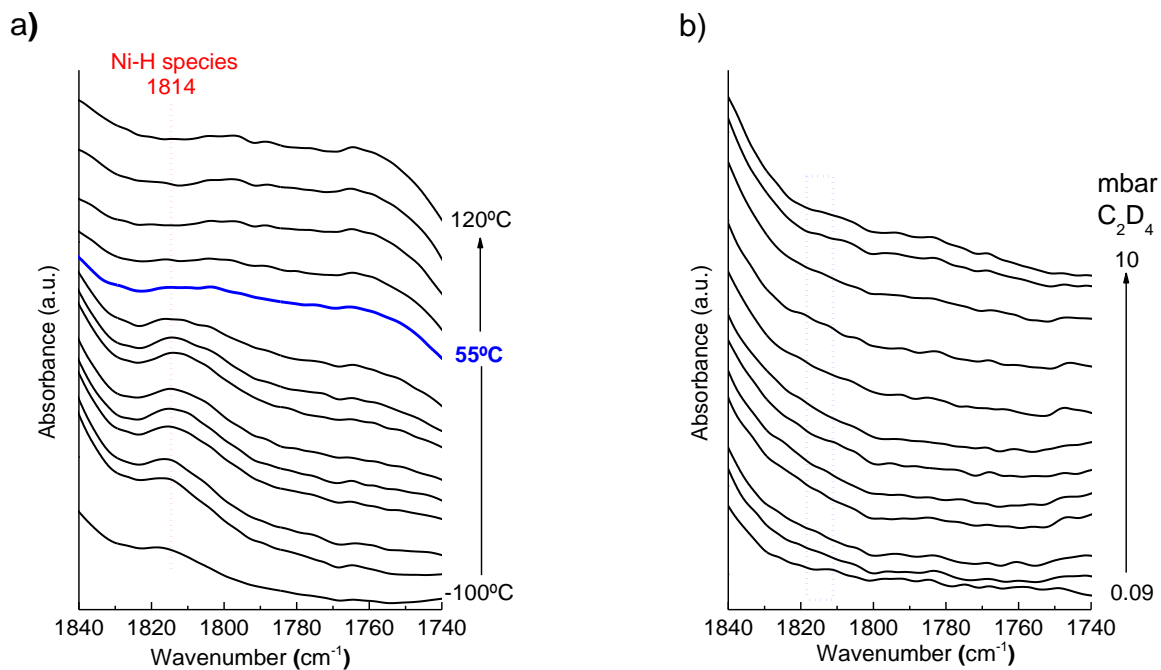


Figure 7.S10. FTIR spectra acquired in the Ni-H region for 5Ni-beta upon adsorption of ethylene from -100 °C to 120 °C (a) and of deuterated ethylene at -100 °C and increasing coverage from 0.09 to 10 mbar (b). Spectra have been up-shifted for clarity.

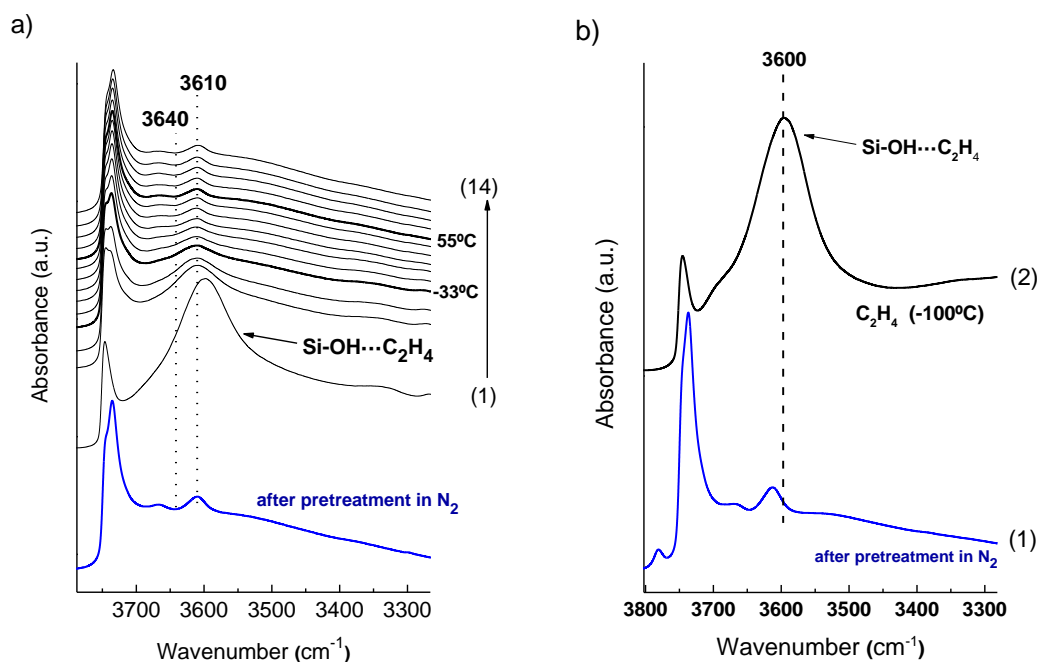


Figure 7.S11. a) Temperature-resolved FTIR spectra for 5Ni-beta in the OH stretching region after in situ pretreatment in flowing N_2 at 300°C (blue bold line) and during in situ reaction of ethylene (black lines) at a constant pressure of 1.5 mbar in the temperature range of : (1) - 100°C , (2) -58°C , (3) 48°C , (4) -33°C , (5) -25°C , (6) -15°C , (7) -4°C , (8) 5°C , (9) 26°C , (10) 55°C , (11) 66°C , (12) 88°C , (13) 107°C , (14) 120°C . Spectra have been up-shifted for the sake of clarity; b) FTIR spectra in the OH stretching region of pristine H-beta zeolite after in situ pretreatment in flowing N_2 at 300°C (1), and upon ethylene adsorption (10 mbar) at -100°C (2).

As seen in Figure 7.S11a, when ethylene is contacted with 5Ni-Beta catalyst at -100°C , it physisorbs on the catalyst surface resulting in a pronounced decrease of the silanol band at ca. 3736 cm^{-1} that shifts to lower frequencies producing an intense broad band with maxima at ca. 3605 cm^{-1} [10]. Indeed, the perturbed OH band (Si-OH...C₂H₄ molecular complex) is also detected when ethylene was adsorbed over pristine H-beta zeolite at -100°C (Figure 7.S11b). As observed in Figure 7.S11a, the IR spectra in the OH region is dominated from -100°C to -33°C by the broad perturbed OH band vibrating in the region where the formation of new OH groups would be observed (ca. 3610 and 3640 cm^{-1}) [14,15]. This makes an unequivocal conclusion on the possible formation of new OH groups in this temperature range unfeasible. However, at temperatures above ca. -33°C (at which vinyl intermediates start to be detected), where the perturbed OH band at 3605 cm^{-1} does no longer disturb the peaks in this region, there are no spectroscopic signs evidencing the formation of new OH groups.

References

- [1] R. Y. Brogaard, U. Olsbye. *ACS Catal.* 6 (2016) 1205-1214.
- [2] D. S. McGuinness. *Chem. Rev.* 111 (2011) 2321-2341.
- [3] J. R. Briggs. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 674-675.
- [4] C. N. Nenu, B. M. Weckhuysen. *Chem. Commun.* 2005, 1865-1867.
- [5] V. J. Ruddick, J. P. S. Badyal. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2991-2994.
- [6] R. D. Andrei, M. I. Popa, F. Fajula, V. Hulea. *J. Catal.* 323 (2015) 76-84.
- [7] D.S. Hall, D. J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B. R. MacDougall. *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 6771–6784.
- [8] M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5664-5672.
- [9] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina. *Chem. Rev.* 105 (2005) 115-183.
- [10] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Damin, A. Zecchina. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15024-15031.
- [11] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Damin, A. Zecchina. *J. Catal.* 240 (2006) 172-181.
- [12] B. C. Smith. *Spectroscopy* 30 (2015) 40-46.
- [13] M. Martinez, M. A. Arribas, P. Concepcion, S. Moussa. *Appl. Catal. A* 467 (2013) 509-518.
- [14] M. F. Delley, F. Núñez-Zarur, M. P. Conley, A. Comas-Vives, G. Siddiqi, S. Norsic, V. Monteil, O. V. Safonova, C. Copéret. *PNAS.* 111 (2014) 11624-11629.
- [15] M. P. Conley, M. F. Delley, G. Siddiqi, G. Lapadula, S. Norsic, V. Monteil, O. V. Safonova, C. Copéret. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 1872-1876.

Capítulo 8:

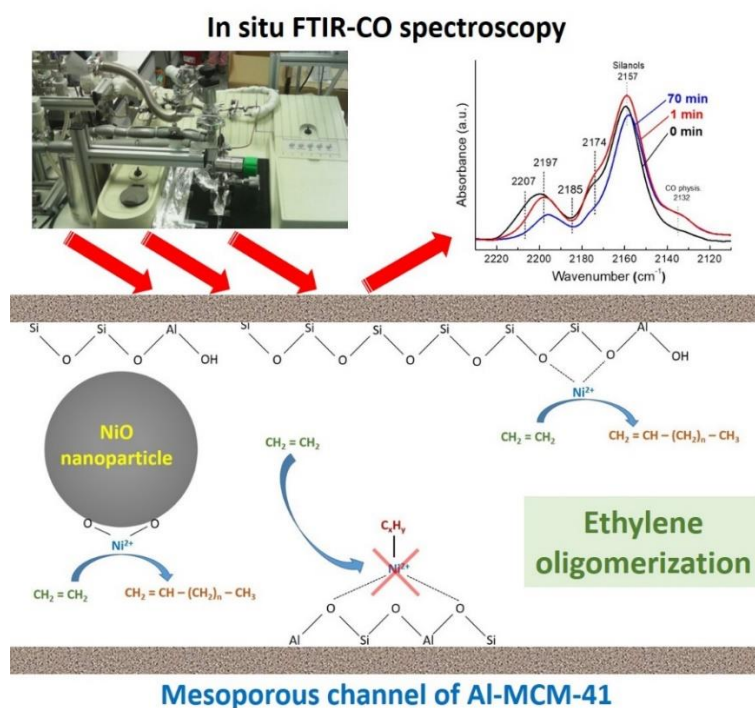
***The nature of active Ni sites and
the role of Al species in the
oligomerization of ethylene on
mesoporous Ni-Al-MCM-41
catalysts***

En este capítulo 8 se presenta un estudio de catalizadores Ni-Al-MCM-41 con contenidos de Ni en el rango de 1-10 % para la oligomerización de etileno. El objetivo de este estudio se centró en la elucidación de la naturaleza de los centros activos de Ni en Ni-Al-MCM-41 y en investigar el papel que ejercen las especies de Al del soporte en promover la actividad de las especies de Ni localizadas en sus proximidades. Para ello, se emplearon técnicas de espectroscopía in situ FTIR-CO resuelta en el tiempo y ^{27}Al MAS NMR combinadas con estudios catalíticos. Este capítulo se presenta en forma de artículo científico bajo el título:

The nature of active Ni sites and the role of Al species in the oligomerization of ethylene on mesoporous Ni-Al-MCM-41 catalysts

Sara Moussa, Patricia Concepción, Maria A. Arribas, Agustín Martínez

Reproduced with permission from Applied Catalysis A: General
Just accepted manuscript. Copyright (2020) Elsevier.



Abstract

Although nickel dispersed in mesoporous aluminosilicates are efficient catalysts for the oligomerization of ethylene, the nature of the active nickel sites still remains controversial. Here we applied in situ FTIR-CO spectroscopy during reaction with ethylene combined with reaction kinetics with online MS analysis of reaction products to unravel the nature of the active nickel species in *working* mesoporous Ni-Al-MCM-41 catalysts. The results revealed that isolated ion-exchanged Ni²⁺ cations are irreversibly blocked during the initial reaction stages leaving unsaturated Ni²⁺ cations grafted on silanols and at the surface of small (confined) NiO nanoparticles as the active species in the *pseudo*-steady state. The low activity of these species in pure silica materials suggested a promotional role of aluminum in the Al-MCM-41 matrix on enhancing the activity of Ni²⁺ sites, probably through a close interaction between Al species and nearby Ni²⁺ sites, as inferred from quantitative ²⁷Al MAS NMR and FTIR spectroscopies.

8.1. Introduction

Higher olefins produced by the oligomerization of ethylene are valuable chemical intermediates in the manufacture of a variety of useful industrial products such as detergents, synthetic lubricants, plasticizer alcohols, and surfactants [1,2]. Moreover, the increasing availability of cheaper ethylene produced by cracking of ethane from shale gas and of renewable bio-ethylene from lignocellulosic bioethanol makes the oligomerization of ethylene even more attractive. Current commercial ethylene oligomerization processes operate in liquid phase at mild conditions using homogeneous catalysts based on transition metal (e.g., Ni, Co, Cr, Fe, etc.) complexes assisted by alkylaluminum co-catalysts or activators. Their replacement by more environmentally friendly heterogeneous systems is thus highly pursued albeit challenging.

Heterogeneous catalysts based on Ni dispersed on micro and mesoporous aluminosilicates are attracting considerable research interest as a green alternative to the current homogeneous systems [3]. As a general trend, nickel catalysts based on amorphous mesoporous aluminosilicates like silica-doped alumina, Al-MCM-41 and Al-SBA-15 exhibit higher activity, productivity to oligomers, and stability during reaction than Ni-zeolites displaying an essentially microporous character and stronger acid sites [4,5]. Indeed, Ni-zeolites tend to deactivate fast with time due to the blockage of micropores by bulky, highly branched oligomers formed on strong Brønsted acid sites. A notable exception to this behavior is the nanocrystalline Ni-beta zeolite reported by our group, for which no deactivation was observed during at least 10 h on stream in the oligomerization of ethylene at productive conditions due to an enhanced diffusion of oligomers within the nano-sized crystallites [6].

A differential aspect of the solid Ni-aluminosilicate catalysts is that they are able to perform the oligomerization of ethylene at moderate temperatures without the need of adding alkylaluminum activators as commonly required in homogeneous processes. This fact has generated an intense and interesting debate about the nature of the active nickel species and the reaction mechanism operating in Ni-aluminosilicates [3]. Although a definitive consensus on both issues has not yet been reached, a significant progress in the understanding of these fundamental questions has been achieved in the past years with the help of advanced in situ characterizations and theoretical (e.g. DFT)

methods. The most controversial aspect in regards to the nature of active sites concerns the oxidation state of the nickel species. Thus, while Ni⁰ [7], Ni⁺ [8–11], and Ni²⁺ [4,6,12] were proposed as active species in earlier works, more recent studies based on in situ FTIR experiments performed on Ni-beta [13] and on DFT calculations on Ni-SSZ-24 [14] advocate for isolated Ni²⁺ cations as the active species in Ni-zeolites. In these latter studies, the oligomerization reaction was concluded to occur, similarly to the homogeneous catalysts, through the classical Cossee-Arlman mechanism. Single-Event Microkinetic modeling studies did also support the Cossee-Arlman cycle as the most likely mechanism over amorphous mesoporous Ni-SiO₂-Al₂O₃ [15]. Alternatively, a mechanism involving metallacycle intermediates generated through the oxidative coupling of two ethylene molecules on a Ni site was postulated for the mesostructured Ni-Al-SBA-15 catalyst [16]. More recently, based on DFT-molecular dynamics simulation at operating conditions and microkinetic modelling, Olsbye et al. proposed as active site in zeolite Ni-SSZ-24 a reversible mobile [(ethene)₂-Ni-alkyl]⁺ complex formed within the zeolite pores during reaction upon the exchange of two ethylene molecules with zeolite framework oxygens as nickel ligands [17]. This work, hence, establishes a connection between the active Ni species in homogeneous and heterogeneous Ni-based catalysts and allows accounting for their common Cossee-Arlman mechanism.

The isolated Ni²⁺ ions proposed as active sites in Ni-aluminosilicates were generally believed to be those at ion exchange positions compensating the negative framework charge induced by four-coordinated Al³⁺ species in bridged Si-O⁻-Al groups. In a recent work, we performed time-resolved in situ FTIR-CO experiments under flowing ethylene at 120 °C and 1 bar on Ni-beta to elucidate the nature of active nickel species in *working* Ni-beta zeolite [13]. We found that the ion-exchanged Ni²⁺ species, prevailing in the activated catalyst prior to reaction, became irreversibly blocked by hydrocarbon products since virtually the start of the reaction, leaving Ni²⁺ grafted on silanols [Ni²⁺-(SiO⁻)₂] as the species responsible for the oligomerization activity of Ni-beta in the *pseudo*-steady state. The assignment of ion-exchanged Ni²⁺ ions as the only active species in Ni-aluminosilicates was also questioned in a previous study from our group comparing the activity for ethylene oligomerization of Ni dispersed on nanocrystalline beta zeolite and on amorphous mesoporous Al-MCM-41 and silica-doped alumina (Siralox-30) at similar Ni loading of 5 wt% [4]. In that work, we

observed a remarkably higher activity for Ni-Al-MCM-41 and Ni-Siralox in spite of the much higher concentration of ion-exchanged Ni²⁺ ions in Ni-beta in comparison with Ni-Al-MCM-41 and of their absence in Ni-Siralox-30 after the thermal activation treatment.

On the above premises, in the present study we first performed an in situ time-resolved FTIR-CO study similar to that reported for Ni-beta in our previous work [13] to unravel the nature of active nickel species in Ni-Al-MCM-41 catalysts *at work*. We will show that, as it occurs for Ni-beta, the ion-exchanged Ni²⁺ species are rapidly blocked and that only Ni²⁺ grafted on silanols and undercoordinated Ni²⁺ at the surface of very small NiO nanoparticles confined within the mesopores remain in the catalyst surface at steady state conditions. Then, it will be shown that, although these Ni species are not directly linked to Al, a close interaction of Al species with nearby Ni²⁺ cations is required to achieve high activity in ethylene oligomerization.

8.2. Materials and methods

8.2.1. Preparation of MCM-41 supports and Ni-based catalysts

The mesostructured Al-MCM-41 aluminosilicate (abbreviated here as Al-M41) with nominal Si/Al atomic ratio of 15 was synthesized according to the procedure reported in [18]. Briefly, the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (C₁₆TMABr) and aluminum hydroxide powder, used as Al source, were dissolved in a solution of tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) at 40 °C. Subsequently, the silica source (fumed silica, Aerosil 200, Degussa) was added to produce a gel with the following molar composition: SiO₂ : 0.15 C₁₆TMABr : 0.26 TMAOH : 0.0333 Al₂O₃ : 24.6 H₂O. The gel was aged for 1 h at room temperature, transferred to a Teflon-lined autoclave, and heated in static at 135 °C for 24 h. The solid was recovered by filtration, washed with distilled water, dried at 60 °C overnight, and calcined at 540 °C (2 °C/min) in flowing N₂ for 1 h and then in air for an additional 6 h period.

Additionally, a pure silica MCM-41 sample (referred to as Si-M41) was also synthesized following the procedure described above for Al-M41 excluding the addition of the Al source.

A series of Ni catalysts supported on the Al-MCM-41 carrier was prepared by incipient wetness impregnation of the pre-dried support with ethanolic solutions containing the required amounts of Ni(NO₃)₂·6H₂O precursor (Sigma-Aldrich, > 97%

purity) to achieve nominal Ni loadings of 1, 3, 5, and 10 wt%. After impregnation, the samples were dried at 100 °C overnight and calcined in air at 550 °C for 3 h using a heating rate of 1 °C/min. The obtained catalysts are denoted as $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$, where x stands for the nominal wt% Ni content.

A Ni catalyst dispersed in the all-silica Si-M41 support was prepared by grafting of Ni^{2+} ions from the Ni(II) amino complex solution $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ following a similar procedure to that reported in [19] for grafting Ni^{2+} on silica. Briefly, 2 g of Si-M41 support were suspended in 30 mL of a 0.02 M Ni^{2+} solution containing 2 wt% ammonia obtained by dissolving $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in a 2.0 M ammonia solution in methanol (Sigma-Aldrich). The mixture was vigorously stirred at room temperature for 1 h. The precipitate was filtered, washed with ethanol, dried at 60 °C overnight, and then calcined in air at 350 °C for 1 h (heating rate of 1 °C/min). The obtained material was denoted as Ni-Si-M41 and contained 1.7 wt% Ni according to ICP-OES measurements. An additional Al-free Ni sample was similarly prepared but using, in this case, a 0.02 M Ni^{2+} aqueous solution containing 12.5 wt% ammonia obtained from $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and a 25% ammonia solution in water (Sigma-Aldrich). The precipitate was filtered, washed, dried, and air-calcined at the same conditions described above for Ni-Si-M41. The second treatment at more basic conditions was intentionally performed in order to provoke the partial dissolution and loss of structural pore ordering of the Si-M41 matrix and to produce a material comprising, after calcination, NiO nanoparticles as the only nickel species, as will be discussed later in the manuscript. The calcined sample is referred to as NiO-SiO₂ and contained 2.7 wt% Ni as determined by ICP-OES.

8.2.2. Characterization techniques

The Ni content and Si/Al ratio (for Al-containing materials) in the calcined Ni-containing catalysts were determined by Inductively Couple Plasma-Optimal Emission Spectrometry (ICP-OES) in a Varian 715-ES spectrometer after dissolution of the solids in an acid mixture of $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HCl}$ (1:1:3 volume ratio).

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded on a Philips X'Pert diffractometer using monochromatic CuK_α radiation ($\lambda = 0.15405$ nm), a scanning step of 0.03°, and counting time per step of 1 s.

Textural properties of the samples were derived from the respective N_2 adsorption isotherms measured at -196 °C in an ASAP-2000 instrument (Micromeritics). Specific

surface areas were calculated following the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, the mesopore volumes (V_{meso}) was determined at a relative pressure of 0.85 (hence, excluding interparticle porosity), and the pore size distributions were obtained by applying the BJH algorithm using the Harkins-Jura reference curve and KJS correction [20]. Prior to the adsorption measurements, the samples were degassed at 400 °C and vacuum overnight.

The acidic properties of parent Al-MCM-41 carrier and Ni-Al-MCM-41 catalysts were studied by FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine on a Nicolet 710 FTIR apparatus. To this purpose, self-supported wafers of 10 mg/cm² were prepared and degassed at 400 °C overnight under dynamic vacuum (10^{-6} mbar). Then, $1.8 \cdot 10^3$ Pa of pyridine were admitted to the IR cell and, after equilibration at room temperature (RT), the samples were degassed at 150 °C, the corresponding spectrum recorded at RT, and the background spectrum subtracted. The concentration of Brønsted acid sites was obtained from the integrated area of the IR pyridine band at ca. 1545 cm⁻¹ using the molar extinction coefficient reported by Emeis [21].

The reducibility of the nickel species was studied by hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR) in a Micromeritics Autochem 2910 device. The samples were initially flushed with Ar at RT for 30 min, and then the gas was switched to 10 vol% H₂ in Ar and the temperature linearly increased up to 900 °C at a rate of 10 °C/min. A downstream trap of 2-propanol in liquid nitrogen was used to retain the water formed during reduction while monitoring the H₂ consumption rate in a thermal conductivity detector (TCD) previously calibrated using the reduction of a standard CuO sample.

High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) and transmission electron microscopy (TEM) images were obtained on a JEOL JEM-2100F apparatus operated at 200 kV. Prior to microscopy observation, the samples were dispersed in ethanol under ultrasonication, a drop was extracted from the top and deposited on a holey carbon-coated copper grid, and the solvent evaporated under ambient conditions. Fast Fourier Transform (FFT) analyses of lattice-resolved TEM images in selected samples were carried out using the Gatan Digital Micrograph software. Histograms of particle size distribution for NiO species were generated upon measurement of about 150 particles at several STEM micrographs taken at different positions on the grid.

Solid-state ^{27}Al MAS NMR spectra were recorded on a Bruker AV 400WB spectrometer operating at 104.2 MHz and equipped with a 4 mm Bruker BL4 mm probe. Fully hydrated samples (ca. 40 mg) were packed into zirconia rotors and spun at the magic angle spinning (MAS) frequency of 10 kHz. The spectra were acquired at ambient temperature with pulses of 0.5 μs corresponding to a flip angle of $\pi/18$. Chemical shifts were referred to a 0.1 M aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. For quantitative measurements, the spectra were normalized by weight of sample loaded into the rotor. Four spectra were acquired in each measurement to check the stability of the spectrometer.

Infrared spectra were recorded on a Nexus (Thermo) 8700 FTIR spectrometer using a DTGS detector and acquiring at a resolution of 4 cm^{-1} . A commercial Aabspec cell was used, allowing for in situ treatments under controlled atmospheres and temperatures from -176 to 500 °C. Before spectra acquisition, the calcined supports and Ni-containing samples were pressed into self-supported wafers of ca. 10 mg/cm^2 , introduced in the IR cell connected to a vacuum system, and thermally treated in situ at 300 °C for 3 h in flowing N_2 (20 cm^3/min), reproducing the in-reactor pretreatment conditions applied prior to catalysis. Afterwards, the temperature in the IR cell was decreased to 120 °C (the temperature employed in the catalytic tests), and the nitrogen flow switched to pure ethylene. Next, the ethylene flow was stopped at selected reaction times (1 and 70 min) and the sample was immediately evacuated to 10^{-1} mbar using a rotatory pump and subsequently to 10^{-5} mbar with a turbomolecular pump while maintaining the temperature at 120 °C for 1 h. At that moment, an FTIR spectrum was registered to study the nature and stability of the adsorbed species. Subsequently, the nature of the surface nickel species was assessed by titration with CO upon cooling the sample to -176 °C under dynamic vacuum of 10^{-5} mbar and dosing CO at increasing pressures from 0.14 to 2.0 mbar. The IR spectrum after each CO dose was then recorded. The IR spectra were deconvoluted using the Origin software, keeping the FWHM for a given peak constant between samples. For comparison, the IR spectra were normalized by sample overtone area in the in the frequency range of 2104 – 1746 cm^{-1} .

8.2.3. Catalytic experiments

8.2.3.1. Experiments at high pressure

The oligomerization of ethylene at productive high-pressure conditions were performed in a fixed bed stainless steel reactor loaded with ca. 0.4 g of catalyst pellets (0.2 – 0.4 mm) previously diluted with CSi granules (0.6 – 0.8 mm) to attain a constant bed volume of 6.5 cm³, as detailed elsewhere [6]. Before reaction, the catalysts were pretreated in situ in flowing N₂ (50 cm³/min) at 300 °C for 16 h. The tests were carried out at 120 °C, 35 bar total pressure (26 bar of ethylene balanced by Ar), and weight hourly space velocity (WHSV) of 10 h⁻¹ in experiments lasting about 8 – 10 h. The stream leaving the reactor was depressurized and periodically analyzed online with a gas chromatograph (Bruker 450 GC) equipped with a capillary column (BR-1), two packed columns (Hayesep Q and Molecular Sieve 13 X), and two detectors (TCD and FID).

8.2.3.2. Experiments at ambient pressure

Additionally, ethylene oligomerization experiments were also carried out in a fixed bed glass microreactor loaded with ca. 100 mg of catalyst pellets (0.2 – 0.4 mm) diluted with CSi granules (0.6 – 0.8 mm) to attain a constant bed volume of 1 cm³. Prior to reaction, the catalysts were pretreated in situ under flowing N₂ (20 cm³/min) at 300 °C for 3 h. The experiments, lasting about 100 min, were carried out at differential conditions (ethylene conversions < 10%) at a temperature of 120 °C, a total pressure of 1 bar (0.95 bar of ethylene balanced with Ar, used as internal GC standard), and a space velocity (WHSV) of 33 h⁻¹ [13]. The reaction products were qualitatively followed by online mass spectrometry (MS) in the multi-ion mode for preselected m/z fragmentations (m/z = 26 for ethylene, m/z = 56 for butenes, and m/z = 84 for hexenes) using a Balzer (QMG 220M1, Onmistar) mass spectrometer. The employed microreactor-MS setup, having a minimum dead volume, allowed for the continuous monitoring of products since virtually zero time on stream. For quantitative analyses, the gaseous stream at the reactor outlet was collected in sample bags at selected reaction times and analyzed offline in the Bruker 450 GC gas chromatograph described above for the high-pressure runs.

8.3. Results and discussion

8.3.1. Characterization of catalysts

8.3.1.1. Structural and textural characterization

The atomic Si/Al ratio for both the calcined Al-M41 support and the x Ni/Al-M41 catalysts was 13, as measured by ICP-OES. The Ni content (ICP-OES), textural properties (N_2 physisorption), and Brønsted acidity (FTIR-pyridine) of the materials are gathered in Table 8.1. The Ni contents of the impregnated x Ni/Al-M41 samples agreed well with the nominal values. The presence of the (100) reflection at 2.1° (2θ) in the low-angle XRD patterns (Fig. 8.S1) and the type-IV N_2 adsorption isotherms with a narrow pore size distribution (Fig. 8.S2), characteristic of mesostructured solids, indicated a relatively high long-range hexagonal ordering of mesopores in both Al-M41 and x Ni/Al-M41 samples. This is also supported by the high BET surface areas exhibited by these materials (781 – 923 m^2/g), as shown in Table 8.1.

Table 8.1. Ni content, textural properties, and Brønsted acidity of Al-M41 support and impregnated x Ni/Al-M41 catalysts.

Sample	Ni content (wt%)	BET area (m^2/g)	V_{meso}^a (cm^3/g)	APD ^b (nm)	BAS ^c ($\mu\text{mol/g}$)
Al-M41	-	923	0.79	3.77	64
1Ni/Al-M41	1.3	901	0.76 (0.77)	3.65	44
3Ni/Al-M41	2.8	880	0.74 (0.77)	3.63	34
5Ni/Al-M41	5.7	829	0.68 (0.73)	3.54	36
10Ni/Al-M41	9.8	781	0.61 (0.70)	3.54	32

^a Volume of mesopores. Values in parenthesis are the mesopore volumes normalized per mass of support.

^b Average pore diameter.

^c Concentration of Brønsted acid sites at a pyridine desorption temperature of 150 °C.

Moreover, it can be seen in Table 8.1 that the Ni-containing catalysts showed lower average pore diameters (3.54 – 3.65 nm) and mesopore volumes normalized per mass of support (0.70 – 0.77 cm^3/g) in comparison with the pristine Al-M41 (mean pore size of 3.77 nm and mesopore volume of 0.79 cm^3/g). These observations are suggestive of the presence of NiO nanoparticles within the mesochannels. In turn, the fact that both the mean pore diameter and normalized mesopore volume gradually decreased with the

Ni content signs for a higher amount of confined NiO nanoparticles at higher Ni loadings.

The high-angle XRD patterns of the catalysts (Fig. 8.S3) showed very weak and broad reflections at about 37°, 43°, and 63° (2 θ) corresponding, respectively, to the (111), (200), and (220) crystal planes of the *fcc*-NiO phase (JCPDS 04-0835) only for the catalysts loaded with 5.7 and 9.8 wt% Ni. The absence of NiO reflections at lower Ni contents suggests that the size of NiO crystallites in these samples should be below the detection limit of the technique (3 – 4 nm).

Hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR) experiments were performed to obtain information on the type of Ni species present in the catalysts according to their reducibility. The corresponding H₂-TPR profiles are shown in Fig. 8.1. Three main reduction regions can be distinguished: T < 350 °C (I), 400 < T < 600 °C (II), and T > 650 °C (III). Hydrogen consumptions in the low-temperature range (region I) are associated to the reduction bulk-like NiO nanoparticles displaying low interaction with the support [22] which, in our catalysts, should reside at the external surface of the Al-M41 carrier. This assignment is supported by the single reduction peak at ca. 278 °C observed in the H₂-TPR profile of bulk (30 nm in size) NiO particles physically mixed with Al-MCM-41 to achieve a Ni content of 5 wt% Ni (Fig. 8.S4). On the other hand, hydrogen consumptions at high temperatures (region III) in Ni-aluminosilicates are attributed to the reduction of highly dispersed ion-exchanged Ni cations strongly interacting with the aluminosilicate matrix [22–24]. Reduction features at intermediate temperatures (region II) in Ni catalysts supported on MCM-41 materials are assigned to the reduction of very small NiO nanoparticles located within the mesochannels [25,26]. As inferred from the reduction profiles in Fig. 8.1, the later are the most abundant nickel species in the impregnated catalysts, particularly at Ni loadings > 2 wt%. The increase in the H₂ consumption in region II and the concomitant shift of the peak maximum towards higher temperatures (466 °C → 528 °C) indicates that the amount of in-pore NiO nanoparticles and their average interaction strength with the Al-M41 walls raises at increasing Ni contents. Thus, besides shedding some light on the Ni speciation in our Ni-containing catalysts, the H₂-TPR results show that the impregnation and calcination conditions employed for preparing the xNi/Al-M41 catalysts were effective to confine most of NiO nanoparticles within the mesochannels even at Ni loadings as high as ca. 10 wt%.

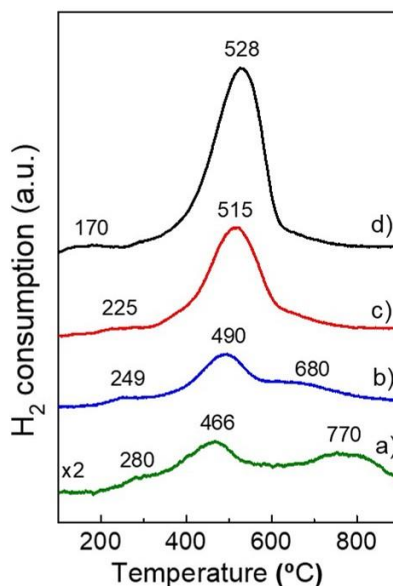


Fig. 8.1. H₂-TPR profiles for the calcined xNi/Al-M41 catalysts with nickel loadings of 1.3 (a), 2.8 (b), 5.7 (c), and 9.8 wt% (d).

The presence of NiO nanoparticles in the impregnated xNi/Al-M41 catalysts even at low Ni loading was directly evidenced by electron microscopy. Representative HAADF-STEM images along with their corresponding NiO particle size histograms are presented in Fig. 8.2 for samples 1Ni/Al-M41, 5Ni/Al-M41, and 10Ni/Al-M41. Abundant small NiO nanoparticles, appearing as bright spots in the images, are clearly observed. FFT analysis of a representative TEM image of 1Ni/Al-M41 (Fig. 8.S5) indicates that the NiO nanoparticles crystallized in a face-centered cubic (*fcc*) phase, in agreement with the crystalline NiO phase detected by XRD for the high loaded 5Ni/Al-M41 and 10Ni/Al-M41 samples (Fig. 8.S3). As seen in the histograms, the NiO nanoparticles exhibited a relatively narrow particle size distribution with a mean particle size that progressively raised from 2.6 to 3.8 nm as the Ni content increased from 1.3 to 9.8 wt%. The fact that the size of most of the NiO particles in samples loaded with 1.3 and 5.7 wt% Ni fell in the range of 2 to 4 nm, practically matching the pore size distribution of the Al-M41 carrier (Fig. 8.S2), suggests that they should mainly reside within the mesopores. At the highest loading of 9.8 wt%, however, about 30% of the nanoparticles showed sizes above 4 nm and should, therefore, locate at the external surface of the Al-M41 grains.

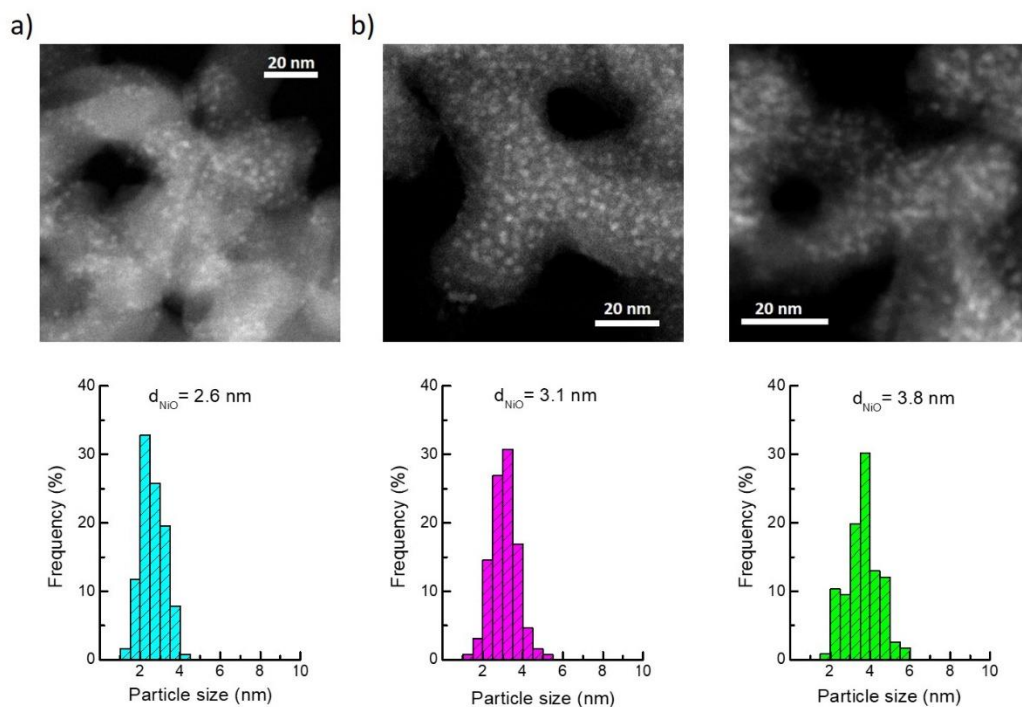


Fig. 8.2. Representative HAADF-STEM images for the impregnated $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts loaded with 1.3 (a), 5.7 (b), and 9.8 wt% Ni (c). The corresponding particle size distribution is shown at the bottom of each image.

As for acidity, the impregnation of Al-M41 with the nickel precursor and subsequent calcination produced a reduction of the density of Brønsted acid sites (Table 8.1) due mainly to the partial exchange of H^+ with Ni^{2+} cations, as also observed in previous studies for different Ni-aluminosilicates prepared by impregnation [6,23]. Interestingly, the amount of Brønsted acid sites decreased with increasing the Ni content from 1.3 to 2.8 wt% and then remained practically constant at higher loadings. This concurs well with the maximum ion exchange capacity of the Al-M41 support, which is estimated at 2.4 wt% considering the total Al content derived from ICP-OES (bulk Si/Al ratio of 13) and that about 70% of the Al species are in a tetrahedral coordination, as inferred from the ^{27}Al MAS NMR spectra of the fully hydrated material (Fig. 8.S6).

8.3.1.2. Surface nickel species in activated $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalyst studied by FTIR-CO

Low-temperature FTIR of adsorbed CO is a highly sensitive technique to study the oxidation state and chemical environment of surface metal species. Here we first performed FTIR-CO at $-176\text{ }^\circ\text{C}$ to elucidate the nature of surface Ni species in the impregnated $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts after the thermal activation treatment at $300\text{ }^\circ\text{C}$ in N_2 flow applied prior to catalysis. The IR spectra at CO saturation (2 mbar) for the bare Al-

M41 carrier and the impregnated $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ samples with different nickel loadings are shown in Fig. 8.3. All Ni-containing catalysts exhibited three main IR bands with maxima at 2197, 2174, and 2157 cm^{-1} , along with an additional band at 2134 cm^{-1} due to physisorbed CO (Fig. 8.3b-e). The IR bands at 2174 and 2157 cm^{-1} , also present in the spectrum of the pristine Al-M41 carrier (Fig. 8.3a), have been assigned to CO interacting with, respectively, Brønsted acid sites and silanol groups [28,29]. On the other hand, the component at 2197 cm^{-1} is related to CO interacting with Ni^{2+} species [4,30]. Worth of mention is the lack of IR bands of $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$ dicarbonyls at 2138 and 2096 cm^{-1} and/or of $\text{Ni}^+\text{-CO}$ monocarbonyls at 2113 cm^{-1} [29], which clearly manifests the absence of monovalent Ni^+ cations in the activated $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts. Based on the asymmetry and the evolution of the IR band at 2197 cm^{-1} at increasing CO coverages (Fig. 8.S7), the existence of four Ni^{2+} -related components with maxima at ca. 2207, 2197, 2185 and 2174 cm^{-1} could be identified, as exemplified in the deconvoluted spectrum of the 5Ni/Al-M41 sample shown in the inset of Fig. 8.3. The distinct CO vibration frequency of the $\text{Ni}^{2+}\text{-CO}$ complexes evidences the presence of Ni^{2+} ions in different local environments exhibiting dissimilar Lewis acid strength (i.e., electron-accepting capability). Hence, the high frequency component at 2207 cm^{-1} is ascribed to isolated Ni^{2+} ions in ion exchange positions (i.e., exchanging protons in bridged Si-OH-Al groups) [4,13,30–32]. According to their frequency, these species exhibit the strongest Lewis acid character among the detected Ni^{2+} species, and are those widely assumed as the active nickel sites in Ni-aluminosilicates. Furthermore, the IR band at 2197 cm^{-1} is associated with isolated Ni^{2+} ions grafted on acidic silanols [$\text{Ni}^{2+}\text{-(SiO}^-\text{)}_2$] [4,13,19,30]. On the other hand, the band peaking at about 2185 cm^{-1} is related to CO adsorbed on coordinatively unsaturated Ni^{2+} species at the surface of small NiO nanoparticles [4]. It should be pointed out that, although as mentioned before the component at 2174 cm^{-1} present in the spectrum of the Al-M41 support (Fig. 8.3a) is associated with CO adducts with Brønsted acid sites, the Ni^{2+} species in small NiO nanoparticles do also contribute to this band. This is corroborated by the presence of this band in the IR-CO spectrum of an Al-free Ni/Si-MCM-41 sample lacking Brønsted acidity (Fig. 8.S8). The lower IR frequencies of the NiO-related bands indicate that these Ni^{2+} species have weaker Lewis acidity in comparison with those in ion exchange positions and grafted on silanols.

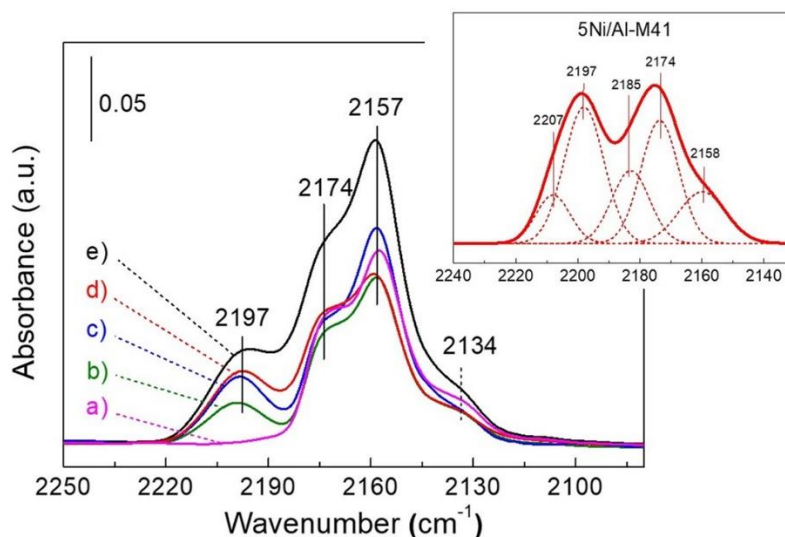


Fig. 8.3. FTIR-CO spectra at CO saturation (2 mbar) for the bare Al-M41 carrier and the impregnated x Ni/Al-M41 catalysts after thermal treatment in flowing N_2 at 300 °C: a) Al-M41, b) 1Ni/Al-M41, c) 3Ni/Al-M41, d) 5Ni/Al-M41, and e) 10Ni/Al-M41. The inset shows the deconvoluted spectrum of the 5Ni/Al-M41 sample at an intermediate CO coverage.

The evolution with Ni loading of the different surface Ni^{2+} species present in x Ni/Al-M41 catalysts, derived from the area of the respective IR bands in the normalized deconvoluted spectra, is shown in Fig. 8.S9 of Supporting Information. As observed, the amount of ion-exchanged Ni^{2+} species (band at ca. 2207 cm^{-1}) increased with increasing the Ni loading from 1.3 to 2.8 wt%, slightly declined with the increment in Ni content up to 5.7 wt%, and then remained practically constant with the further increase in Ni loading up to 9.8 wt%. Moreover, the amount of Ni^{2+} ions grafted in silanols (band at 2197 cm^{-1}) showed a maximum for the sample loaded with 5.7 wt% Ni, while that of Ni^{2+} in small NiO nanoparticles (band at 2185 cm^{-1}) raised continuously with Ni loading, in agreement with the trend observed for the reduction of in-pore NiO nanoparticles in the H_2 -TPR profiles (Fig. 8.1).

8.3.2. Oligomerization of ethylene on Ni-Al-MCM-41 catalysts

As detailed in Experimental, the ethylene oligomerization experiments were carried out at differential conditions in a microreactor at 120 °C, 1 bar total pressure (0.95 bar ethylene, Ar as balance gas), and WSHV of 33 h^{-1} . During the experiments, the reaction products were continuously monitored by online mass spectrometry (MS), enabling a high temporal resolution since the very early stages of the reaction. At these conditions, dimerization of ethylene was the main reaction occurring on the x Ni/Al-

M41 catalysts resulting in a high selectivity of butenes of ca. 90% (Table 8.S1). Moreover, preliminary blank experiments indicated that the bare Al-M41 support was not active and, therefore, that Brønsted acid sites are unable to activate and oligomerize ethylene at the studied conditions. The lack of activity at moderate temperatures (< 200 °C) in the absence of nickel species has also been reported in earlier studies for different acidic zeolites [4,33,34] and mesoporous aluminosilicates [22,35], and was rationalized considering that the oligomerization of ethylene catalyzed by Brønsted acid sites would involve energetically unfavorable primary carbocation intermediates. In consequence, the activity of the Ni-containing catalysts in this work is exclusively ascribed to the active Ni species. The evolution with time of the intensity of the mass spectral signal of butenes ($m/z = 56$) for the $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts loaded with different amounts of Ni is shown in Fig. 8.4.

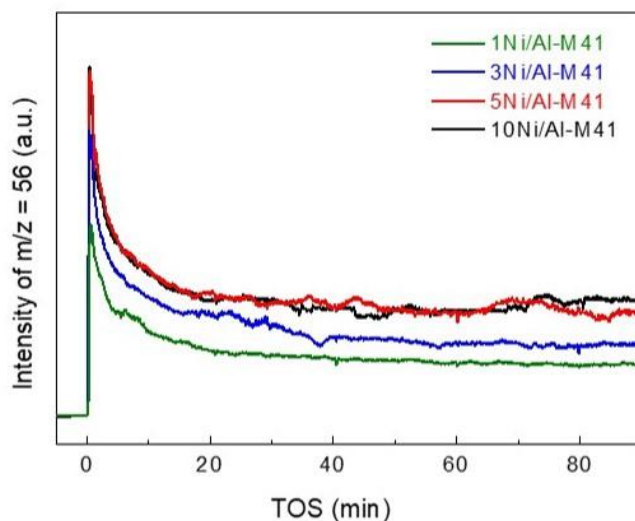


Fig. 8.4. Evolution of the mass spectral signal of butenes ($m/z = 56$) with TOS for $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts. Reaction conditions: 120 °C, 1 bar total pressure (0.95 bar ethylene + 0.05 bar Ar), and WHSV of 33 h^{-1} .

Regardless the Ni loading, all catalysts experienced a rapid loss of activity during the first 20 min on stream followed by a *pseudo*-steady state period where the formation rate of butenes remained nearly constant until the completion of the experiment. The qualitative behavior with time on stream (TOS) and the activity trend with Ni loading inferred from the butenes signal in the online MS analyses reproduced well those observed for the ethylene conversion derived from the quantitative offline GC analyses, as shown in Fig. 8.S10. In both cases, the activity significantly raised with the increase

in Ni content from 1.3 to 5.7 wt% and then increased very slightly with the further increase in loading up to 9.8 wt%. We notice that an alike behavior was observed for Ni/beta zeolite catalysts tested in the same reactor setup at identical reaction conditions [13].

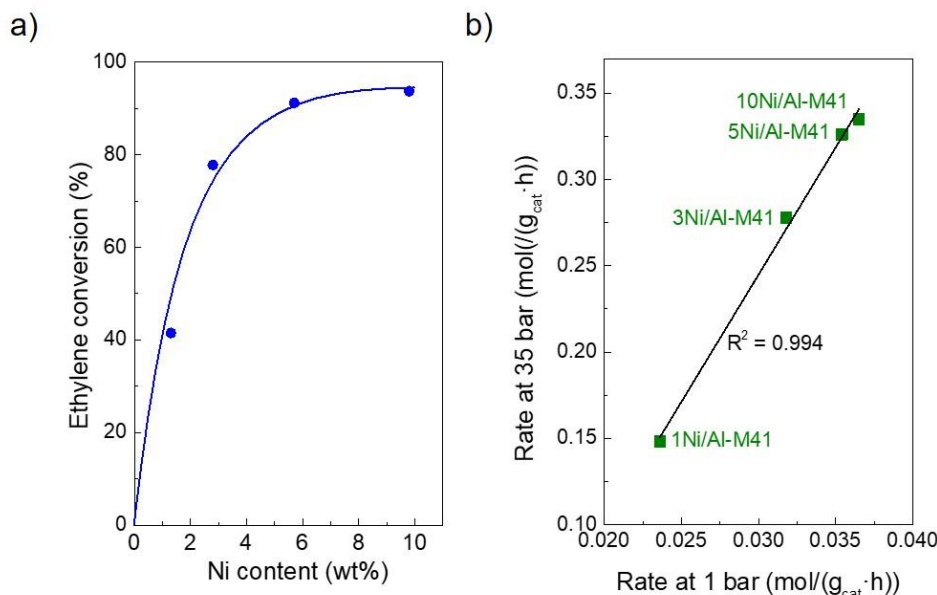


Fig. 8.5. a) Ethylene conversion in the *pseudo*-steady state (TOS = 8 – 10 h) as a function of Ni loading for x Ni/Al-M41 catalysts at high-pressure conditions (120 °C, 35 bar total pressure, WHSV = 10 h⁻¹); b) linear correlation between the ethylene conversion rates at 1 and 35 bar total pressure.

The catalytic performance of the x Ni/Al-M41 catalysts was also assessed at more industrially relevant high-pressure conditions (120 °C, 35 bar total pressure, and WHSV of 10 h⁻¹) as detailed in Experimental. It is worth mentioning that in these experiments, where the first reliable analysis of products in the online GC was performed after about 1 h on stream, the initial transient behavior observed at ambient pressure (Fig. 8.4, Fig. 8.S10a) could not be captured and the catalysts apparently exhibited a relatively stable activity with TOS (Fig. 8.S11). Nevertheless, at 35 bar, the conversion of ethylene after about 8 – 10 h on stream (*pseudo*-steady state) gradually increased from 41% for 1Ni/Al-M41 to 93% for 10Ni/Al-M41 (Fig. 8.5a), therefore matching the order of reactivity found in the ambient pressure experiments. In fact, despite the conversion rates at 35 bar were about one order of magnitude higher than at 1 bar, there was a good linear correlation ($R^2 = 0.994$) between the *pseudo*-steady state conversion rates at both conditions (Fig. 8.5b), as also found for Ni/beta in our previous study [13].

The above results strongly point towards the same type of active nickel species operating in the *working* $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts regardless of the reaction pressure and, therefore, validate the use of FTIR-CO experiments at ambient pressure to elucidate their nature. At this point, it should be highlighted that the activity of the $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts at both 1 bar and 35 bar continued increasing at Ni contents well above that corresponding to the maximum theoretical ion exchange capacity of the Al-M41 carrier which, as mentioned beforehand, was estimated at 2.4 wt% Ni. Obviously, this trend can hardly be explained considering the ion-exchanged Ni^{2+} cations as the only active species as widely assumed. This aspect is addressed in the next section based on time-resolved in situ FTIR-CO spectroscopy.

8.3.3. Nature of active nickel species in Ni-Al-MCM-41 catalysts *at work*

8.3.3.1. Time-resolved in situ FTIR spectroscopy

The nature of active Ni species under working conditions was investigated by means of FTIR spectroscopy using CO as probe molecule after in situ reaction of $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts with ethylene in the IR cell at 120 °C and atmospheric pressure. The FTIR spectra at CO saturation of Ni-carbonyl bands for the 5Ni/Al-M41 catalyst after the thermal pretreatment with N_2 at 300 °C (considered as TOS = 0) and after 1 and 70 min of reaction are presented in Fig. 8.6.

As observed, the IR band at 2207 cm^{-1} related to ion-exchanged Ni^{2+} ions experienced a significant reduction in intensity already after 1 min of reaction and virtually vanished after 70 min corresponding to the *pseudo*-steady state period. Comparatively, the IR bands associated to isolated Ni^{2+} ions grafted on silanols (2197 cm^{-1}) and to undercoordinated Ni^{2+} on the surface of small NiO nanoparticles (2185 cm^{-1}) were much less affected and their intensity was preserved to a large extent after 70 min of reaction (Fig. 8.6). The same behavior was observed for all $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ samples irrespective of the Ni loading, as exemplified in Fig. 8.S12 for the catalysts loaded with 2.8 wt% Ni.

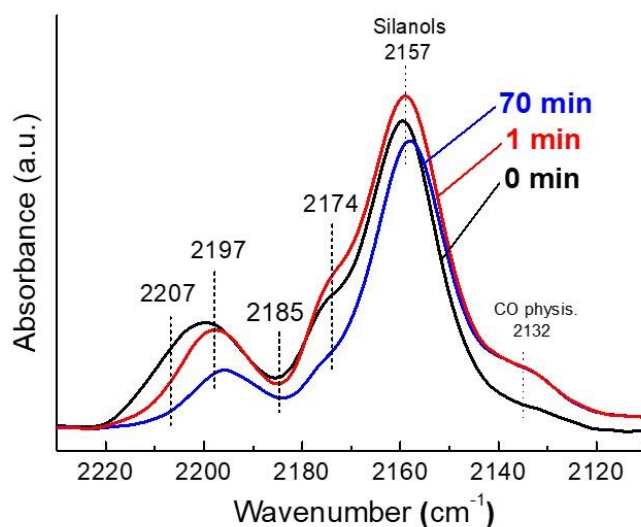


Fig. 8.6. FTIR spectra at CO saturation of Ni-carbonyl bands for 5Ni/Al-M41 catalyst after the pretreatment in N_2 at 300 °C (0 min) and after 1 and 70 min of in situ reaction with ethylene at 120 °C and 1 bar.

Furthermore, the parallelism between the decline in the intensity of the Ni^{2+} -related IR bands, particularly the band of the most acidic ion-exchanged species at 2207 cm^{-1} , and the initial loss of activity observed in the catalytic experiments at 1 bar (Fig. 8.4) is suggestive of a common origin for both behaviors. In this regard, it is worth noting that, concomitantly to the decrease in intensity of the Ni^{2+} carbonyl bands, new IR bands in the C-H vibration region characteristic of CH_3 and CH_2 groups developed, as illustrated in Fig. 8.S13 for 5Ni/Al-M41. The fact that these bands persisted after evacuation of the cell at 120 °C for 1 h under dynamic vacuum of 10^{-5} mbar signs for the formation of strongly adsorbed acyclic hydrocarbon species playing the role of spectators. Therefore, our results collectively indicate that the fast initial activity decline (Fig. 8.4 and Fig. 8.S10) originated mainly from the rapid blockage of the ion-exchanged Ni^{2+} ions by irreversibly adsorbed C_xH_y species, as it was also concluded for zeolite Ni/beta [13]. This, besides the fast initial decline in activity, suggest that the ion-exchanged nickel species, which exhibit the strongest Lewis acidity, should be contributing the most to the high initial (at TOS = 0) activity of the $xNi/Al-M41$ catalysts.

Based on the results discussed beforehand, we here suggest that isolated Ni^{2+} cations grafted on silanols and at the surface of small NiO nanoparticles confined within

the mesopores are those mainly responsible for the ethylene oligomerization activity of $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts in the *pseudo*-steady state rather than the commonly accepted ion-exchanges ones. The milder Lewis acidity of the former species prevents a too strong adsorption of hydrocarbon intermediates and/or products and consequently their rapid blockage under reaction conditions.

8.3.3.2. Ni catalysts based on pure silica materials

Considering the nature of the suggested active nickel species in Ni-Al-MCM-41 catalysts *at work*, it comes the obvious question of whether or not the presence of Al species in the carrier is required for the activation and oligomerization of ethylene on heterogeneous Ni-based catalysts. To address this question, two Al-free nickel catalysts were prepared by grafting as described in section 8.2.1 under Experimental, namely Ni-Si-M41 and NiO-SiO₂ containing, respectively, 1.7 and 2.7 wt% Ni. The low-angle XRD pattern of Ni-Si-M41 (Fig. 8.S14a) shows narrow and well-resolved (100), (110), and (200) reflections, indicative of a high structural ordering of the hexagonally arranged mesopores. By contrast, the NiO-SiO₂ sample exhibits a poorly ordered structure, with only a very low intense (100) reflection being visible in its low-angle XRD pattern (Fig. 8.S14a), due to the partial dissolution of silica and consequent loss of pore ordering in the Si-MCM-41 carrier caused by the more severe basic conditions applied in its preparation (section 8.2.1). Moreover, a high dispersion of nickel species in both Al-free samples is inferred from the absence of NiO-related reflections in their respective high-angle XRD patterns (Fig. 8.S14b).

The nickel speciation in these samples after activation in flowing N₂ at 300 °C for 3 h was studied by low-temperature FTIR-CO. The corresponding deconvoluted spectra in the Ni-carbonyl region are presented in Fig. 8.7. As expected from the absence of Al in these samples, their FTIR-CO spectra lack the component of ion-exchanged Ni²⁺ species at 2207 cm⁻¹. It can also be seen that Ni-Si-M41, with an ordered mesoporous structure, presents the IR bands associated to Ni²⁺ ions both grafted on silanols (2191 cm⁻¹) and at the surface of small NiO nanoparticles (2183 and 2174 cm⁻¹). Distinctly, the non-ordered NiO-SiO₂ sample exhibits only the IR bands of small NiO nanoparticles at 2183 and 2174 cm⁻¹. According to STEM (Fig. 8.S15), the size of NiO nanoparticles in NiO-SiO₂ (2 – 5 nm) was similar to that of NiO in $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ (Fig. 8.2). Interestingly, the IR bands of grafted Ni²⁺ species and of small NiO nanoparticles in Ni-Si-M41 and NiO-SiO₂ appeared shifted towards lower frequencies compared with

the equivalent bands in the Al-containing $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts peaking at, respectively, 2197 and 2185 cm^{-1} (Fig. 8.3). A similar behavior was observed for the $\text{Ni}^{2+}\text{-CO}$ band at 2197 cm^{-1} in Ni catalysts dispersed on Al-beta and Si-beta zeolites [36]. Notice that a fair comparison of the frequency of the NiO component at ca. 2174 cm^{-1} between the pure silica and the Al-containing samples cannot be made due to its overlapping with the strong IR band of CO adducts with Brønsted acid sites in the later. Moreover, the IR band of Ni^{2+} grafted on silanols experienced a larger blue shift (6 cm^{-1}) than that of Ni^{2+} in sub-4 nm NiO (2 cm^{-1}) when present in the pure-silica carriers. The lower frequency of the $\text{Ni}^{2+}\text{-CO}$ IR bands indicates that the associated Ni^{2+} species in the Al-free samples exhibit a weaker Lewis acidity (i.e., a lower electrophilic character) than when present in the aluminosilicate Al-M41 support.

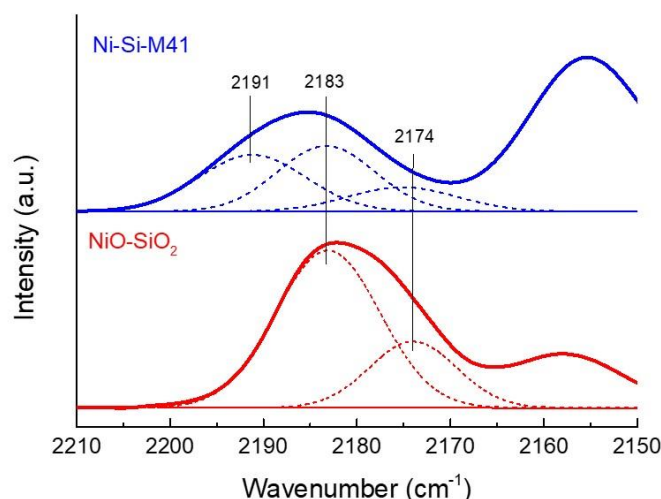


Fig. 8.7. Deconvoluted FTIR spectra in the nickel carbonyl region at intermediate CO coverage for Al-free Ni-Si-M41 and NiO-SiO₂ samples after thermal treatment in flowing N₂ at 300 °C for 3 h.

Next, the ethylene oligomerization activity of the Al-free Ni-based catalysts was assessed in the microreactor-MS setup at 120 °C, 1 bar total pressure (0.95 bar ethylene balanced by Ar), and WSHV of 33 h⁻¹. The evolution with TOS of the intensity of the mass spectral signal of butenes ($m/z = 56$) for Ni-Si-M41 and NiO-SiO₂ samples is presented in Fig. 8.8 and confronted against the results obtained for the low-loaded 1Ni/Al-M41 catalyst displaying the lowest activity among the impregnated $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ series (Fig. 8.3). In comparison with 1Ni/Al-M41, the two Al-free samples were remarkably less active. Among the two Al-free materials, Ni-Si-M41 comprising both

Ni^{2+} grafted on silanols and small NiO nanoparticles showed a higher activity than NiO-SiO₂ containing small NiO nanoparticles as the only nickel species, in spite of the higher Ni content in the later. Furthermore, the results in Fig. 8.8 evidenced a higher reactivity in the *pseudo*-steady state of the Ni^{2+} species grafted on silanols and at the surface of small NiO nanoparticles when dispersed in the aluminosilicate Al-MCM-41 matrix in comparison with the pure silica carriers.

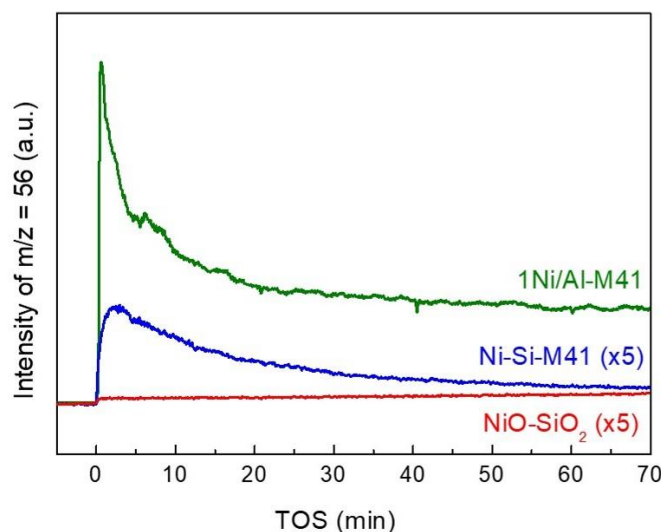


Fig. 8.8. Evolution of the mass spectral signal of butenes ($m/z = 56$) with TOS for the Al-free Ni-Si-M41 (1.7 wt% Ni) and NiO-SiO₂ (2.7 wt% Ni) samples. For comparative purposes, the curve for the 1Ni/Al-M41 catalyst (1.3 wt% Ni) is also included. Reaction conditions: 120 °C, 1 bar total pressure (0.95 bar ethylene + 0.05 bar Ar), and WHSV of 33 h⁻¹.

8.3.3.3. Interaction between Ni and Al species in Ni-Al-MCM-41 catalysts

The higher frequency of the IR bands associated to Ni^{2+} in silanols and in small NiO nanoparticles in $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ with respect to pure silica carriers point towards some kind of interaction between the Ni^{2+} species and the aluminosilicate matrix promoting the activity of the former. In order to gain some insights into the effect of Al, we performed quantitative ²⁷Al MAS NMR spectroscopy on fully hydrated $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ samples. The normalized spectra for the bare Al-M41 support and the $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ samples loaded with different amounts of Ni are given in Fig. 8.9.

As anticipated, the spectrum of the bare Al-M41 carrier shows a main signal at chemical shift of ~ 52 ppm assigned to framework Al species in a tetrahedral coordination (Al^{IV}), along with a less intense signal at ~ 0 ppm of six-coordinated Al species (Al^{VI}) in extraframework positions. As observed in Fig. 8.9, the incorporation of

Ni species induced a gradual decrease in the intensity of the two Al signals up to a Ni concentration of 2.8 wt%. At this nickel content, the integrated intensity of the framework Al^{IV} signal was reduced by about 45% with respect to the pristine Al-M41 support, while that of the extraframework Al^{VI} species practically vanished. Increasing further the nickel content in the xNi/Al-M41 samples up to 9.8 wt% did not produce additional changes in the Al signals.

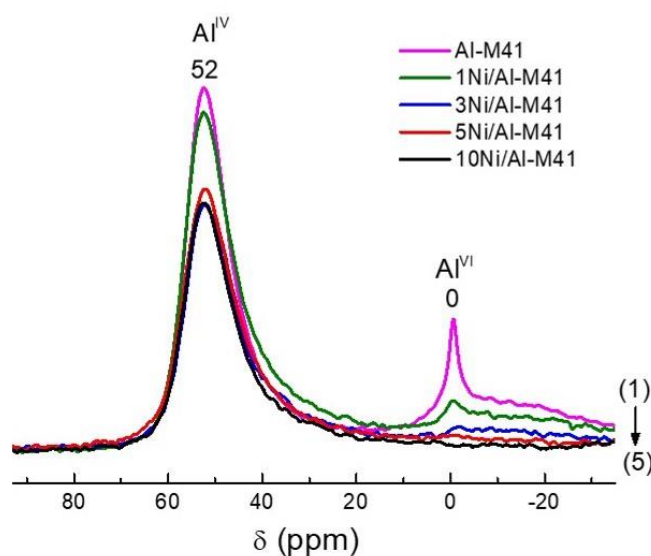


Fig. 8.9. ²⁷Al MAS NMR spectra of the bare Al-M41 matrix (spectrum 1) and the xNi/Al-M41 catalysts (spectra 2 to 5 in increasing order of Ni loading from 1.3 to 9.8 wt%). The spectra are normalized to sample weight.

The observed reduction of the two Al signals in the presence of nickel could be explained by the close interaction of the Al nuclei with neighboring Ni species with a strong paramagnetic character as a consequence of strong electron-nucleus coupling and short nuclear relaxation times [32,38]. In this regard, small NiO nanoparticles (< 20 nm) are known to exhibit a superparamagnetic behavior, more pronounced at decreasing particle sizes, attributed to the combined effects of lattice distortion and missing bonds affecting their atomic configuration [39,40]. On the other hand, Ni(II) complexes may adopt high-spin ($S = 1$) or low-spin ($S = 0$) states depending on the ligand field environment determining their geometrical structure [41] and thus can be paramagnetic or diamagnetic. In Ni-aluminosilicates, isolated Ni²⁺ species were predicted by DFT to be more stable in the low-spin state, adopting a four-coordinated square planar geometry with two oxide ions of the aluminosilicate framework serving as two of the

four ligands [14], and would thus exhibit diamagnetic properties. Considering this, we tentatively attribute the reduction in the intensity of the Al signals observed in the ^{27}Al MAS NMR spectra of $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ to the interaction of the accessible Al nuclei with nearby paramagnetic small (sub-4 nm) NiO nanoparticles confined within the mesochannels. The fact that a significant fraction of the Al^{IV} species appeared unaffected by the presence of nickel can be attributed to their location at inaccessible positions inside the mesopore walls [27,37]. For instance, in the case of an Al-MCM-41 sample with Si/Al ratio ~ 11 , only about 55% of Al atoms were seen to be on the channel surface and thus accessible for catalysis [27].

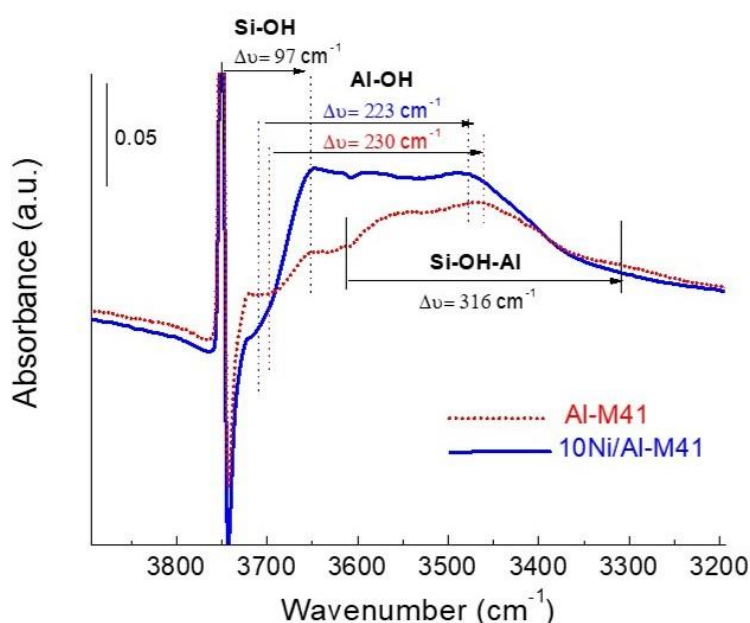


Fig. 8.10. FTIR difference spectra in the OH stretching region after CO adsorption on activated Al-M41 (solid blue line) and 10Ni/Al-M41 sample (short dotted red line) at low CO coverage. The IR spectra were normalized by sample overtone area.

Further evidence for the interaction between aluminum and nickel species was obtained by FTIR analysis in the OH stretching vibration region after CO adsorption of the activated Al-M41 support and $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts. Upon interaction with an OH group, the weak CO base forms an $\text{OH}\cdots\text{CO}$ adduct that induces a red shift of the O-H stretching vibration ($\Delta\nu$) of silanols, Brønsted acid sites (Si-OH-Al), and extraframework Al-OH species, which extent increases with the acid strength of the concerned OH group. As observed in the difference spectra shown in Fig. 8.10, the shift

decreased in the order: Brønsted acid sites ($\Delta\nu= 316 \text{ cm}^{-1}$) > Al-OH ($\Delta\nu= 223\text{-}230 \text{ cm}^{-1}$) > silanols ($\Delta\nu= 98 \text{ cm}^{-1}$), as anticipated from their decreasing acid strength.

Interestingly, the Al-OH band in the 10Ni/Al-M41 catalyst experienced a lower shift ($\Delta\nu= 223 \text{ cm}^{-1}$) than in the Ni-free Al-M41 carrier ($\Delta\nu=230 \text{ cm}^{-1}$), revealing a lower acidity of the hydroxyl group of Al-OH species (hence, a lower Lewis acid strength of the extraframework Al^{3+} cation) in the Ni-containing sample. This fact might be explained in terms of an electronic charge transfer to the Lewis acid Al^{3+} cations from the Lewis basic oxygen atoms linked to nearby Ni^{2+} species, which could account, at least in part, for the observed red shift of the related Ni^{2+} -carbonyl IR bands in the aluminosilicate Al-M41 with respect to the pure silica samples.

The electronic interaction between the Lewis acid Al^{3+} and Ni^{2+} cations through the basic oxygen nickel ligands is schematically exemplified in Fig. 8.11 for the Ni^{2+} species grafted on silanols as one of the possible mechanisms for the promoting effect of Al species.

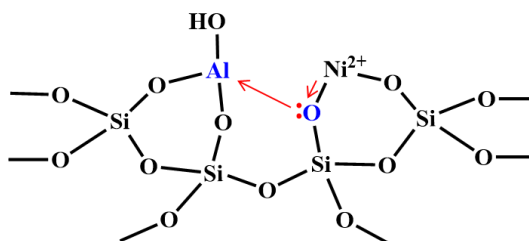


Fig. 8.11. Schematic illustration of the electronic interaction between electron-withdrawing Al^{3+} species and vicinal oxygen atoms of silanol groups enhancing the Lewis acidity of grafted Ni^{2+} sites.

Overall, the ^{27}Al MAS NMR and FTIR results discussed before sign for a close interaction between the Al species in the aluminosilicate matrix and the Ni^{2+} species in the $x\text{Ni}/\text{Al-M41}$ catalysts enhancing the Lewis acid strength of the later. This interaction might explain, at least in part, the higher reactivity of the unsaturated Ni^{2+} species grafted in silanols and on the surface of small confined NiO nanoparticles, suggested here as the active nickel species in *working* Ni-Al-MCM-41 catalysts, in comparison with Ni on silica carriers.

8.4. Conclusions

In this work, Ni/Al-MCM-41 catalysts (Si/Al ratio = 13) with nickel loadings in the range of 1.3 to 9.8 wt% were prepared by incipient wetness impregnation,

characterized by different conventional and spectroscopic techniques, and evaluated for the oligomerization of ethylene in fixed bed reactors at both industrially relevant (120 °C, 35 bar) and differential (120 °C, 1 bar) conditions. The fact that, at both conditions, the highest activity was achieved at Ni loadings (≥ 5 wt%) exceeding by far the theoretical ion exchange capacity of the Al-MCM-41 carrier questioned the assignment of isolated ion-exchanged Ni^{2+} cations as the only active nickel species in Ni-aluminosilicates, in contrast to the general believe. Therefore, we next combined reaction kinetics with high temporal resolution and in situ time-resolved FTIR-CO spectroscopy during reaction with ethylene at 120 °C and 1 bar to elucidate the nature of active nickel sites for ethylene oligomerization in *working* Ni-Al-MCM-41 catalysts. FTIR-CO titration showed the presence of three types of surface nickel species in activated Ni-Al-MCM-41 samples in the following decreasing order of Lewis acidity according to the frequency of the respective Ni-carbonyl bands: ion-exchanged Ni^{2+} ions (2207 cm^{-1}), Ni^{2+} ions grafted on silanols (2197 cm^{-1}), and Ni^{2+} cations at the surface of small (confined) NiO nanoparticles (2185 and 2174 cm^{-1}). The proportion of the different nickel species depended on Ni loading, with grafted Ni^{2+} species and small NiO nanoparticles prevailing in the most active catalysts loaded with 5 – 10 wt% Ni. The in situ FTIR-CO results revealed that the most acidic ion-exchanged Ni^{2+} species are rapidly blocked since the very early reaction stages by irreversibly adsorbed hydrocarbon species, while most of the Ni^{2+} species grafted on silanols and on NiO nanoparticles remained accessible. Based on this, we suggest that the last two nickel species should be the ones mainly responsible for the activity of Ni/Al-M41 in the *pseudo*-steady state. However, at identical conditions, Al-free Ni-silica catalysts containing Ni^{2+} grafted on silanols and small NiO nanoparticles as the only nickel species exhibited a remarkably lower steady state activity than Ni/Al-MCM-41. Moreover, FTIR-CO spectroscopy showed a lower frequency for the nickel carbonyl IR bands associated to grafted Ni^{2+} ions and NiO nanoparticles in the pure silica materials with respect to the aluminosilicate counterparts, indicating a lower Lewis acid strength of the nickel species in the former. Overall, these results suggested a crucial role of Al species in the aluminosilicate matrix in promoting the Lewis acidity and, consequently, the catalytic activity of the nickel sites. In this regard, both quantitative ^{27}Al MAS NMR and FTIR in the OH region after CO adsorption evidenced a close interaction between Al and Ni species in Ni/Al-M41. As one of the possible promotion mechanisms, FTIR

revealed a synergic electronic effect of Lewis acid extraframework Al³⁺ species by which the electron density of nearby Ni²⁺ ions is decreased, thus enhancing their electrophilic character (i.e., Lewis acid strength) and consequently their ability to coordinate and activate ethylene at mild conditions.

Acknowledgments

This work has been financially supported by the Spanish government through the Severo Ochoa Program (SEV2016-0683) and RTI2018-102161 projects. The authors acknowledge the Microscopy Service of the Universitat Politècnica de València for its assistance in the characterization of materials by electron microscopy.

8.5. References

- [1] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 12492-12496.
- [2] J. Skupinska, *Chem. Rev.* 91 (1991) 613-648.
- [3] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2412-2426.
- [4] S. Moussa, M.A. Arribas, P. Concepción, A. Martínez, *Catal. Today.* 277 (2016) 78–88.
- [5] F. Jin, Y. Yan, G. Wu, *Catal. Today* (2019), in press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.050>.
- [6] A. Martínez, M.A. Arribas, P. Concepción, S. Moussa, *Appl. Catal. A* 467 (2013) 509-518.
- [7] T. Yashima, Y. Ushida, M. Ebisawa, N. Hara, *J. Catal.* 36 (1975) 320-326.
- [8] M. Hartmann, A. Pöppel, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9906-9910.
- [9] I. V. Elev, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, *J. Catal.* 89 (1984) 470-477.
- [10] M. Hartmann, A. Poeppel, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 17494-17496.
- [11] F.T.T. Ng, D.C. Creaser, *Appl. Catal. A* 119 (1994) 327-339.
- [12] M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 5664-5672.
- [13] S. Moussa, P. Concepción, M.A. Arribas, A. Martínez, *ACS Catal.* 8 (2018) 3903-3912.
- [14] R.Y. Brogaard, U. Olsbye, *ACS Catal.* 6 (2016) 1205-1214.
- [15] K. Toch, J.W. Thybaut, G.B. Marin, *Appl. Catal. A* 489 (2015) 292–304.
- [16] R.D. Andrei, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea, *J. Catal.* 323 (2015)76-84.
- [17] R.Y. Brogaard, M. Kørmurcu, M.M. Dyballa, A. Botan, V. Van Speybroeck, U. Olsbye, K. De Wispelaere, *ACS Catal.* 9 (2019) 5645-5650.
- [18] A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perezpariente, *J. Catal.* 148 (1994) 569-574.
- [19] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E.

- Vassileva, L. Mintchev, J. Catal. 185 (1999) 314-323.
- [20] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Langmuir 13 (1997) 6267-6273.
- [21] C.A. Emeis, J. Catal. 141 (1993) 347-354.
- [22] V. Hulea, F. Fajula, J. Catal. 225 (2004) 213-222.
- [23] A. Lewandowska, S. Monteverdi, M. Bettahar, M. Ziolek, J. Mol. Catal. A 188 (2002) 85-95.
- [24] R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, I. Nowak, M. Ziolek, M.M. Bettahar, Appl. Catal. A 268 (2004) 241-253.
- [25] E. Lovell, Y. Jiang, J. Scott, F. Wang, Y. Suhardja, M. Chen, J. Huang, R. Amal, Appl. Catal. A 473 (2014) 51-58.
- [26] D.J. Lensveld, J. Gerbrand Mesu, A. Jos van Dillen, K.P. de Jong, Micropor. Mesopor. Mater. 44-45 (2001) 401-407.
- [27] J. Dědeček, N. Žilková, J. Čejka, Micropor. Mesopor. Mater. 44-45 (2001) 259-266.
- [28] K. Góra-Marek, J. Datka, Appl. Catal. A 302 (2006) 104-109.
- [29] E. J.M. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci, D.. J. Michel Ligthart, W. Chen, F. Maugé, M. S. Rigutto, J.A. Rob van Veen, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 21416-21429.
- [30] R. Henry, M. Komurcu, Y. Ganjkanlou, R.Y. Brogaard, L. Lu, K.-J. Jens, G. Berlier, U. Olsbye, Catal. Today. 299 (2018) 154-163.
- [31] K. Góra-Marek, A. Glanowska, J. Datka, Micropor. Mesopor. Mater. 158 (2012) 162-169.
- [32] M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, Langmuir. 18 (2002) 4376-4383.
- [33] M. Lallemand, O.A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, Appl. Catal. A 338 (2008) 37-43.
- [34] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, Appl. Catal. A 301 (2006) 196-201.
- [35] J. Heveling, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrrell, Appl. Catal. A 173 (1998) 1-9.
- [36] A. Penkova, S. Dzwigaj, R. Kefirov, K. Hadjiivanov, M. Che, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 8623-8631.
- [37] C. Perego, R. Millini, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 3956-3976.
- [38] V.I. Bakmutov, B.G. Shpeizer, A. V Prosvirin, K.R. Dunbar, A. Clearfield, Micropor. Mesopor. Mater. 118 (2009) 78-86.
- [39] H. Bi, S. Li, Y. Zhang, Y. Du, J. Magn. Mater. 277 (2004) 363-367.
- [40] S.S. Nkosi, B. Yalisi, D.E. Motaung, J. Keartland, E. Sideras-Haddad, A. Forbes, B.W. Mwakikunga, Appl. Surf. Sci. 265 (2013) 860-864.
- [41] G. Piao, K. Akagi, H. Shirakawa, Synth. Met. 85 (1997) 1669-1670.

8.6. Supplementary Information

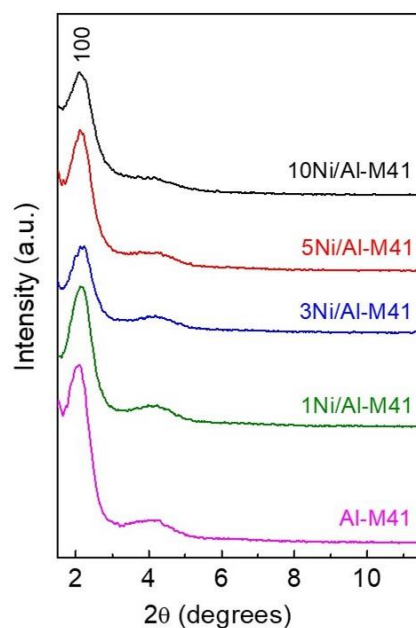


Fig. 8.S1. Low-angle XRD patterns of Al-M41 support and impregnated xNi/Al-M41 catalysts with different Ni loading.

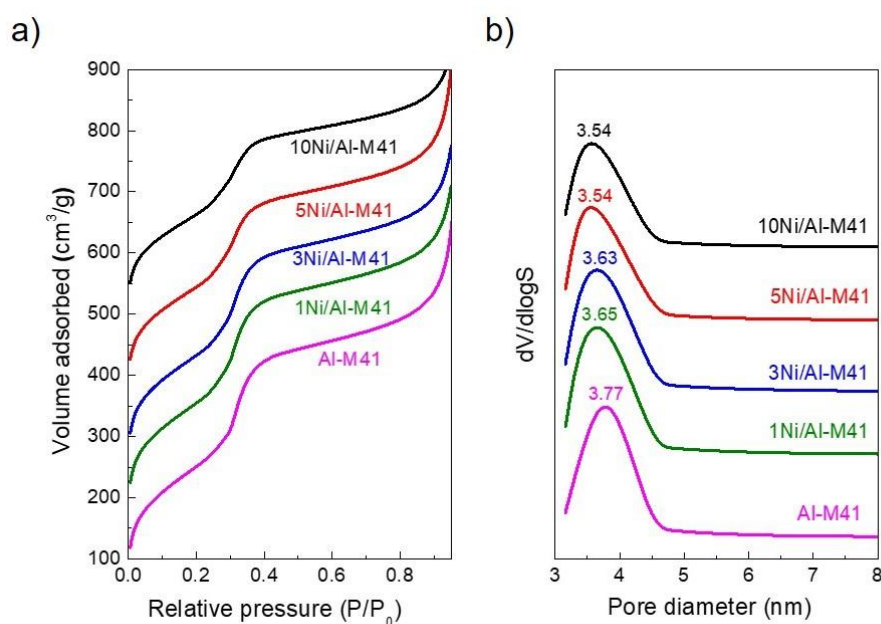


Fig. 8.S2. Nitrogen adsorption isotherms (a) and BJH-KJS pore size distributions (b) for the Al-M41 carrier and xNi/Al-M41 catalysts. For the sake of clarity, the isotherms for samples 1Ni/Al-M41, 3Ni/Al-M41, 5Ni/Al-M41, and 10Ni/Al-M41 have been up-shifted by, respectively, 110, 194, 320, and 451 cm³/g.

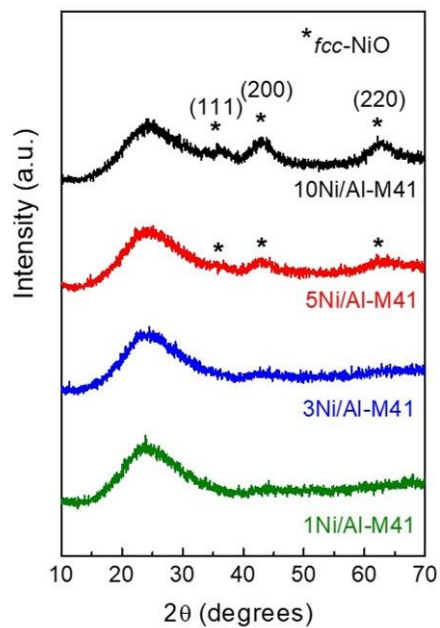


Fig. 8.S3. High-angle XRD patterns of impregnated x Ni/Al-41 catalysts with different Ni loadings.

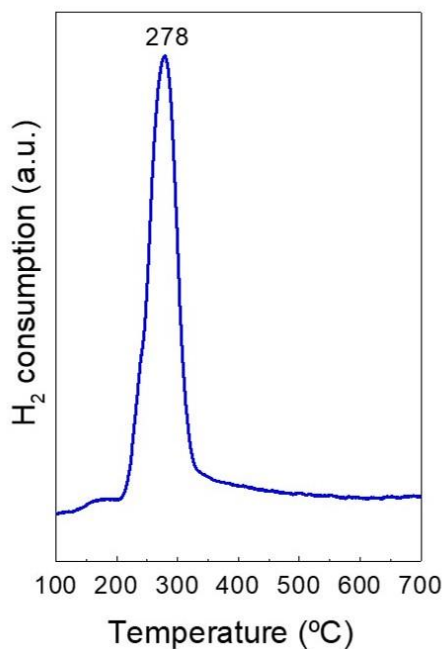


Fig. 8.S4. H_2 -TPR profile of NiO crystallites with average particle size of 30 nm physically mixed with the Al-MCM-41 support to obtain a Ni content of 5 wt%.

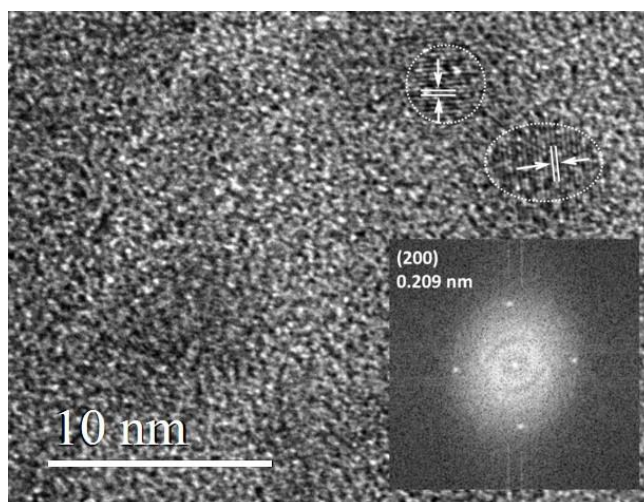


Fig. 8.S5. TEM image of NiO nanoparticles in the impregnated 1Ni/Al-M41 catalyst with Fast Fourier Transform (FFT) analysis of a selected nanoparticle.

A lattice spacing of 0.209 nm was determined by FFT, in line with the theoretical value (0.2084 nm) of the (200) plane of *fcc*-NiO nanoparticles.

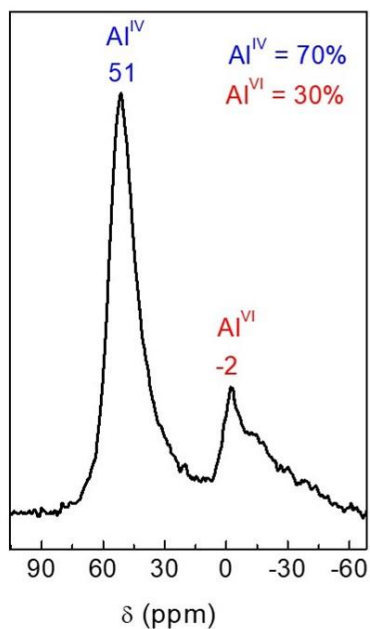


Fig. 8.S6. ²⁷Al MAS NMR spectrum of fully hydrated Al-MCM-41 (Si/Al = 13).

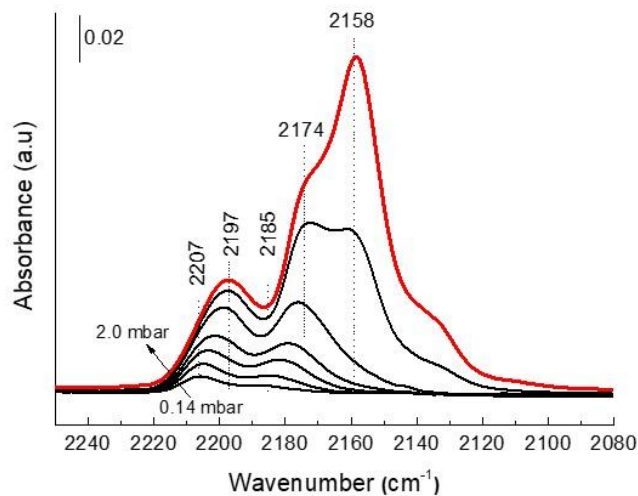


Fig. 8.S7. FTIR spectra of adsorbed CO at increasing CO dosing (0.14 – 2.0 mbar) for the impregnated 5Ni/Al-M41 sample.

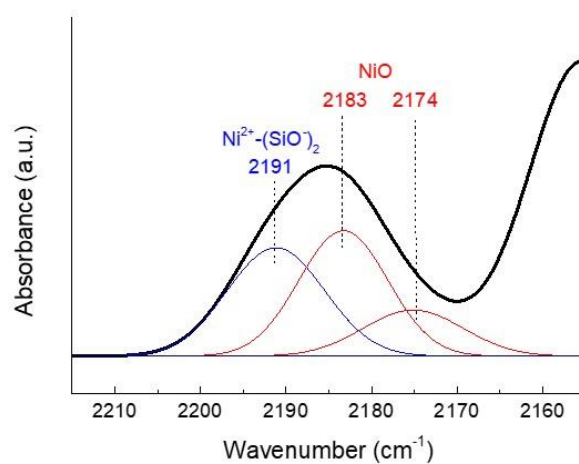


Fig. 8.S8. Deconvoluted FTIR-CO spectrum at CO saturation of Ni-carbonyls of an Al-free Ni-Si-M41 sample (1.7 wt% Ni) prepared by grafting (see main text) after thermal treatment in flowing N₂ at 300 °C. Only the region of Ni-carbonyls is shown for the sake of clarity.

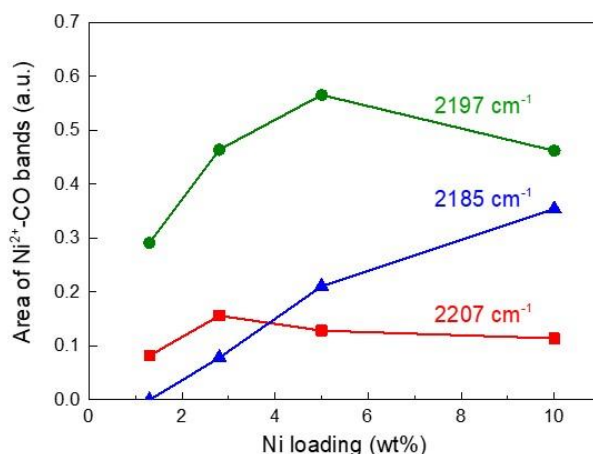


Fig. 8.S9. Evolution with Ni loading of the integrated area of the different Ni²⁺-CO IR bands (ion-exchanged: 2207 cm⁻¹, grafted on silanols: 2197 cm⁻¹, NiO: 2185 cm⁻¹) for thermally treated (N₂, 300 °C) xNi/Al-M41 catalysts assessed from the deconvoluted IR spectra at CO saturation of Ni-carbonyl bands.

Table 8.S1. Initial (TOS = 1 min) and *pseudo*-steady state (TOS = 60 min) carbon number distribution of oligomers (in wt%) for xNi/Al-M41 catalysts with different Ni content in the ethylene oligomerization experiments performed at 120 °C, 1 bar total pressure (0.95 bar ethylene, balanced by Ar), and WHSV of 33 h⁻¹. No products higher than C₈ were found at these reaction conditions.

	1Ni/Al-M41		3Ni/Al-M41		5Ni/Al-M41		10Ni/Al-M41	
	Initial	SS ^a	Initial	SS ^a	Initial	SS ^a	Initial	SS ^a
X _{ethyl} ^b (%)	7.1	2.1	9.0	2.8	10.3	3.1	10.8	3.2
Oligomer distribution (wt%)								
C ₄ ⁼	88.4	92.0	87.5	91.8	87.8	91.7	87.7	91.4
C ₅ ⁼	1.5	0.3	1.3	0.2	1.1	0.2	1.1	0.2
C ₆ ⁼	7.1	6.7	8.1	7.0	8.3	6.8	8.3	7.2
C ₇ ⁼	0.6	0.0	0.6	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0
C ₈ ⁼	2.4	1.0	2.5	1.0	2.3	1.3	2.4	1.2

^a SS: *pseudo*-steady state. ^b Conversion of ethylene.

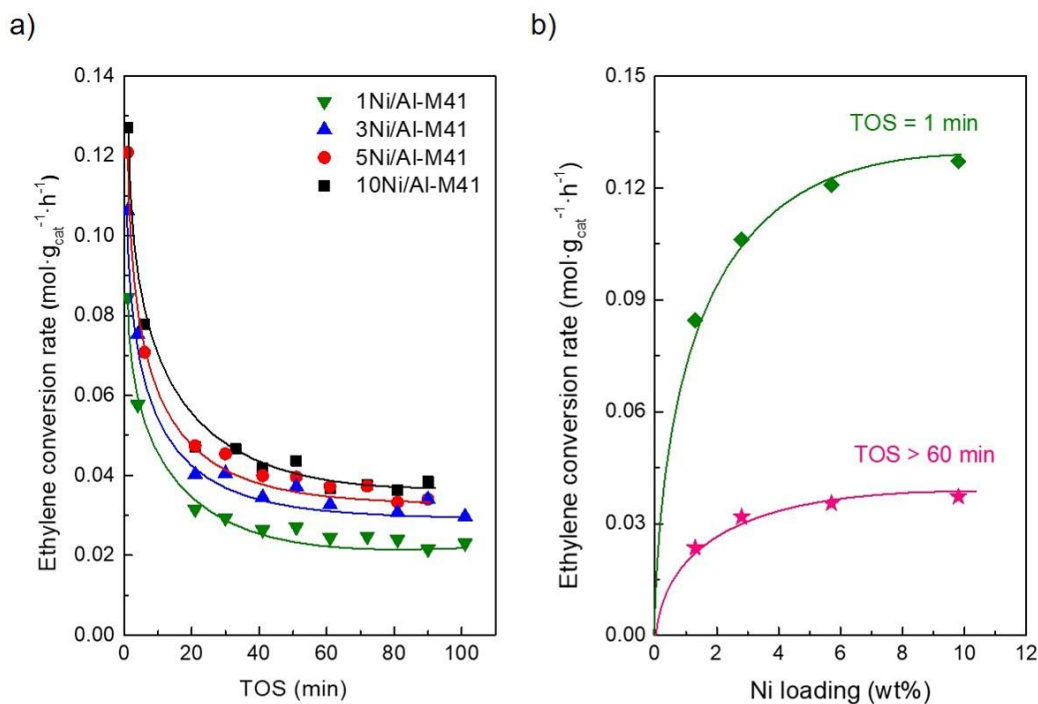


Fig. 8.S10. Ethylene conversion rate as a function of TOS (a) and of Ni loading at TOS of 1 min and > 60 min (b) for x Ni/Al-M41 catalysts. Reaction conditions: 120 °C, 1 bar total pressure (0.95 bar ethylene + 0.05 bar Ar), and WHSV of 33 h⁻¹.

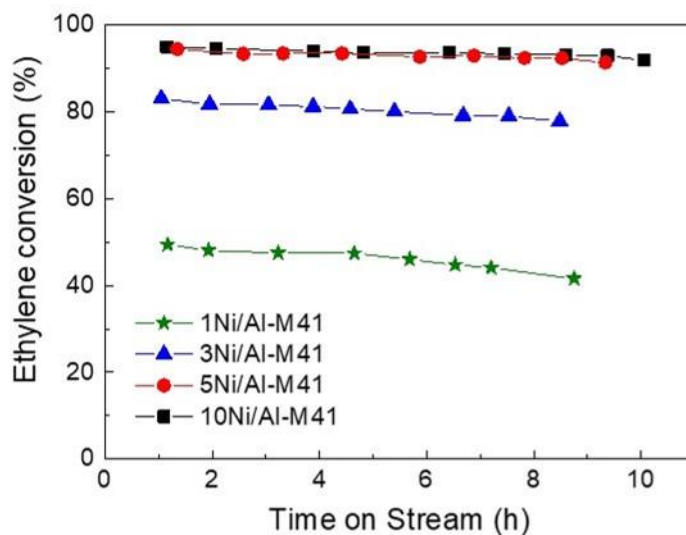


Fig. 8.S11. Evolution of ethylene conversion with TOS for x Ni/Al-M41 catalysts at 120 °C, 35 bar total pressure (26 bar ethylene), and WHSV of 10 h⁻¹.

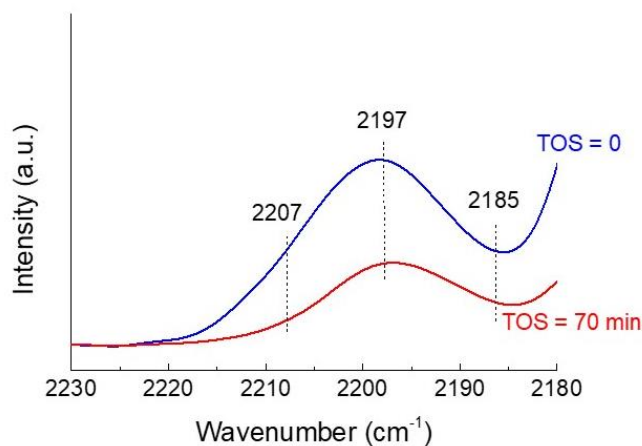


Fig. 8.S12. FTIR spectra at CO saturation of Ni-carbonyl bands for 3Ni/Al-M41 catalyst after the pretreatment in N₂ at 300 °C (0 min) and after 70 min of in situ reaction with ethylene at 120 °C and 1 bar.

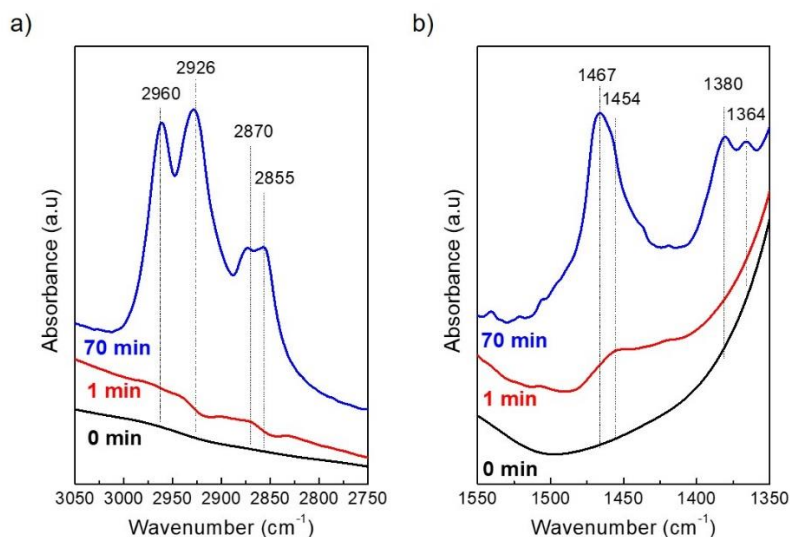


Fig. 8.S13. FTIR spectra in the C-H stretching (a) and bending (b) vibration regions for the 5Ni/Al-M41 catalyst after the thermal treatment at 300 °C (0 min) and after reaction with ethylene at 120 °C and 1 bar for 1 and 70 min and subsequent evacuation of the cell at 120 °C for 1 h under dynamic vacuum of 10⁻⁵ mbar. The IR spectra were normalized by sample overtone area.

As shown in the figures, characteristic C-H stretching and bending IR bands of CH₃ ($\nu_{as}= 2960\text{ cm}^{-1}$, $\nu_s= 2870\text{ cm}^{-1}$, $\delta_s= 1364 - 1380\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{as}= 1440 - 1470\text{ cm}^{-1}$) and CH₂ ($\nu_{as}= 2926\text{ cm}^{-1}$, $\nu_s= 2855\text{ cm}^{-1}$, $\delta= 1440 - 1470\text{ cm}^{-1}$) groups are observed.

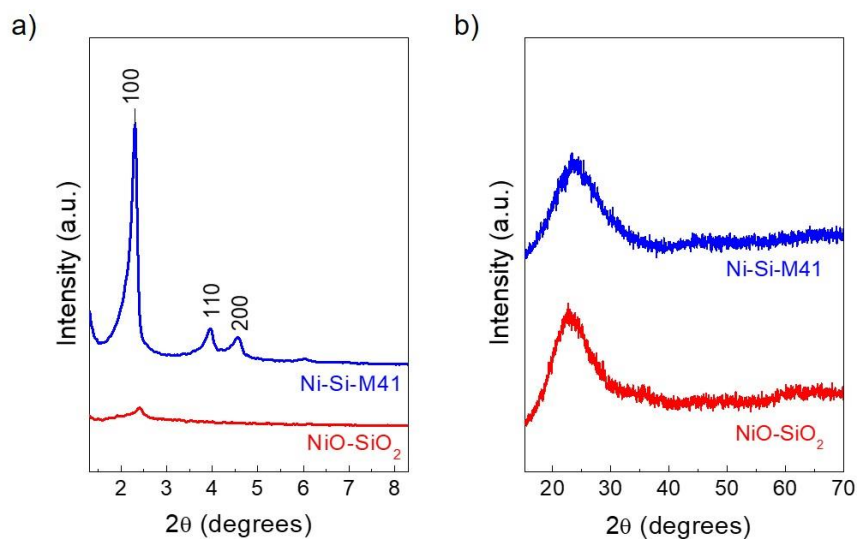


Fig. 8.S14. Low- (a) and high-angle (b) XRD patterns of Ni catalysts grafted on silica materials: Ni-Si-M41 (1.7 wt% Ni) and NiO-SiO₂ (2.7 wt% Ni).

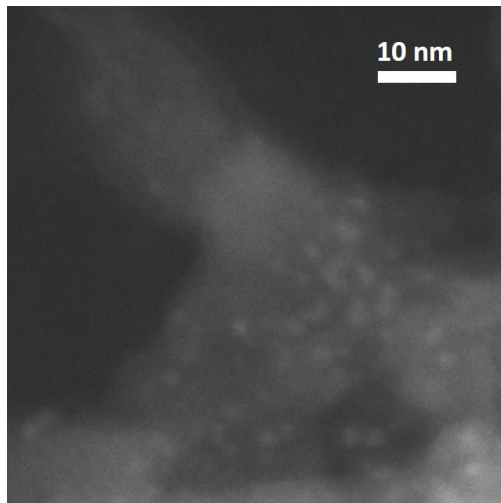


Fig. 8.S15. Representative STEM image showing the presence of small (2 – 5 nm) NiO nanoparticles in the Al-free NiO-SiO₂ sample.

Capítulo 9:
**CONCLUSIONES
GENERALES**

A continuación, se resumen las conclusiones más relevantes que se han extraído de los artículos publicados en la presente Tesis Doctoral.

- Se han sintetizado, caracterizado y evaluado catalíticamente distintos tipos de catalizadores bifuncionales de Ni disperso en aluminosilicatos empleando como soporte ácido tanto materiales zeolíticos como amorfos mesoporosos (ordenados y no ordenados) obteniendo una elevada actividad y estabilidad catalítica en la oligomerización de etileno.
- Se ha desarrollado el primer catalizador estable de Ni sobre un soporte zeolítico durante la oligomerización heterogénea de etileno. Para ello, se ha empleado una zeolita Beta nanocristalina de poro grande y sin grandes cavidades internas. Bajo condiciones de reacción moderadas, el catalizador Ni-Beta mostró una elevada actividad, estabilidad y selectividad a oligómeros líquidos.
- Mediante la optimización de los catalizadores y de las condiciones de operación en continuo, se ha conseguido mejorar considerablemente los resultados reportados respecto a la productividad a oligómeros líquidos, precursores de combustibles sintéticos. Cabe resaltar el catalizador Ni-Al-MCM-41 con un 5% en peso de Ni, con el que se obtuvieron productividades de hasta 12 mmol/(Kg_{cat}·s) bajo condiciones experimentales donde el catalizador no mostró desactivación apreciable a lo largo de ensayos de aprox. 8-10 h de duración.
- Se ha verificado la co-existencia de distintas especies de cationes divalentes de Ni²⁺ con distinta acidez Lewis en todos los catalizadores frescos activados estudiados en la presente tesis. Principalmente se han podido discernir tres tipos de especies que en orden decreciente de acidez Lewis son: Ni²⁺ aislado en posiciones de intercambio iónico Ni²⁺_{IE} (generalmente aceptados en la literatura como los únicos centros activos de Ni independientemente del soporte empleado), centros aislados de Ni²⁺ interaccionando con silanoles ácidos (Ni²⁺-(SiO⁻)₂), y Ni²⁺ coordinativamente insaturado en la superficie de nanopartículas de NiO pequeñas (NiO_{NP}). No obstante, dependiendo de las propiedades del soporte aluminosilicato empleado, se favorece la obtención de unas especies de Ni frente a otras. En este sentido, en el catalizador zeolítico Ni-Beta (con una elevada capacidad de intercambio iónico) la especie predominante son los centros Ni²⁺_{IE}, mientras que en los catalizadores basados en soportes mesoporosos (Siralox-30 y Al-MCM-41) las especies

mayoritarias de Ni son cationes aislados de Ni^{2+} en silanoles y Ni^{2+} en la superficie de nanopartículas de NiO. Sin embargo, los resultados obtenidos (a igual contenido nominal de Ni) muestran una actividad significativamente inferior para el catalizador zeolítico, cuestionando así la creencia general de que las especies catiónicas de Ni en posiciones de intercambio iónico son las únicas especies de Ni activas en la oligomerización de etileno sobre este tipo de catalizadores heterogéneos.

- En lo que respecta a la naturaleza de la/las especies activas de Ni, la combinación de experimentos in situ de FTIR-CO a baja temperatura (-176°C) resueltos en el tiempo y estudios catalíticos diseñados para poder seguir la evolución de la actividad en los estadios iniciales de la reacción, permitieron concluir que no todos los centros de Ni^{2+} presentes en los catalizadores frescos activados contribuyen a la actividad de oligomerización de etileno en estado estacionario. Se observa, tanto en el catalizador Ni-Beta como en Ni-Al-MCM-41, un bloqueo total de las especies $\text{Ni}^{2+}_{\text{IE}}$ (de mayor acidez Lewis) durante los primeros 30 minutos de reacción debido a la adsorción irreversible de hidrocarburos, que coincide con una drástica disminución de la actividad catalítica durante los primeros instantes de la reacción hasta alcanzar un estado estacionario. Por lo tanto, el rápido bloqueo de dichos centros $\text{Ni}^{2+}_{\text{IE}}$ explicaría la menor actividad del catalizador Ni-Beta (con mayor proporción de estas especies) con respecto a Ni-Al-MCM-41.
- En el catalizador Ni-Beta la única especie de Ni presente en condiciones de estado estacionario son los centros aislados de Ni^{2+} interaccionando con silanoles ácidos, por lo que se proponen en la presente tesis como los principales sitios activos de Ni en este catalizador. Por otra parte, en los catalizadores basados en Ni disperso en el aluminosilicato mesoporoso Al-MCM-41, además de los centros de Ni^{2+} en silanoles ácidos también se proponen como especies responsables de la actividad en estado estacionario a los cationes de Ni^{2+} altamente insaturados en la superficie de nanopartículas pequeñas de NiO ($< 4 \text{ nm}$) confinadas en los canales mesoporosos. En cuanto a los cationes monovalentes de Ni^+ , su participación en la reacción de oligomerización de etileno queda descartada en todos los catalizadores estudiados.
- Las especies $\text{Ni}^{2+}\text{-(SiO)}_2$ y NiO_{NP} también están presentes en catalizadores mesoporosos preparados a partir de matrices puramente silíceas. Sin embargo, su

actividad es muy inferior a cuando están presentes en catalizadores que contienen Al. Los resultados obtenidos mediante las técnicas ^{27}Al MAS NMR y FTIR-CO combinados con estudios catalíticos sugieren que esta diferencia en la actividad catalítica de dichas especies de Ni se debe a un efecto promotor del Al sobre las especies de Ni próximas. El análisis por FTIR-CO mostró, como uno de los posibles mecanismos de promoción del Al, una interacción electrónica por la cual especies de Al extrared con carácter ácido Lewis reducen la densidad de carga electrónica de los centros de Ni^{2+} localizados en sus proximidades, incrementando así su fuerza ácida Lewis. Este efecto sinérgico entre ambos centros aumenta el carácter electrofílico de las especies de Ni y, por lo tanto, su capacidad para coordinar y activar etileno.

- En lo que respecta al mecanismo de reacción, la combinación de estudios in situ FTIR en flujo dinámico de etileno resueltos en el intervalo de temperatura comprendido entre -100 y 120°C con espectrometría de masas acoplado en línea a la salida de la celda IR permitió proponer un mecanismo plausible de iniciación de la oligomerización de etileno en los centros activos Ni^{2+} de catalizadores Ni-Beta. Este mecanismo se basa en la activación del enlace C-H del etileno mediante su adición oxidativa al centro activo de Ni^{2+} formando un intermedio de tipo Ni-vinilo-hidruro a partir del cual el mecanismo puede proseguir de forma similar al mecanismo Cossee-Arlman.