



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Desarrollo de catalizadores tándem basados en Ni/SiO₂-
Al₂O₃ y zeolita H-ZSM-5 para la oligomerización de
bioetileno a biocombustible de aviación

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Norman Ayllón, Eric

Tutor/a: Iborra Chornet, Sara

Cotutor/a: Martínez Feliu, Agustin

Cotutor/a externo: ARRIBAS VIANA, MARIA DE LOS DESAMPARADOS

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

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

Desarrollo de catalizadores tándem basados en Ni/SiO₂-Al₂O₃ y zeolita H-ZSM-5 para la oligomerización de bioetileno a biocombustible de aviación

Proyecto fin de máster:

Máster en Química Sostenible
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)

Presentado por:

Eric Norman Ayllón

Dirigido por:

Prof. Agustín Martínez Feliu
Dra. María A. Arribas Viana

Valencia 2022

ÍNDICE

1. INTRODUCCION	1
1.1. Obtención de combustible de aviación (jet fuel).....	1
1.2. Biocombustibles de aviación avanzados (SAF: sustainable aviation fuels)	2
1.2.1. Hidroprocesamiento de triglicéridos.....	4
1.2.2. Procesamiento térmico de la biomasa.....	5
1.2.3. Fermentación de azúcares y almidón a alcoholes y oligomerización a biocombustible de aviación	6
1.3. Oligomerización de etileno	8
2. OBJETIVOS	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1. Reactivos	15
3.2. Preparación de los catalizadores	15
3.2.1. Preparación de los catalizadores tándem	17
3.3. Técnicas de caracterización.....	18
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	18
3.3.2. Adsorción de N ₂	18
3.3.3. Espectroscopía infrarroja con adsorción de piridina (FTIR-piridina)	20
3.3.4. Espectroscopía infrarroja con adsorción de CO (FTIR-CO).....	20
3.3.5. Resonancia magnético-nuclear de aluminio (²⁷ Al MAS NMR).....	21
3.3.6. Espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-OES)	22
3.3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).....	22
3.4. Ensayos catalíticos	23
3.4.1. Sistema de reacción	23
3.4.2. Experimentos catalíticos.....	25
3.5. Análisis e identificación de los productos de reacción	26
3.5.1. Análisis por cromatografía de gases	26
3.5.2. Determinación del grado de ramificación	30
3.6. Presentación de los resultados.....	31
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1. Caracterización de los catalizadores	35
4.1.1. Catalizador de Ni soportado sobre sílice-alúmina (2NiS40).....	35
4.1.2. Caracterización de las zeolitas ZSM-5	38

4.2. Resultados catalíticos	43
4.2.1. Oligomerización de etileno en 2NiS40. Influencia de la temperatura de reacción	43
4.2.2. Oligomerización de etileno en zeolita Al-MFI(22)	47
4.2.3. Integración de los componentes en el catalizador tandem 2NiS40+Al-MFI(22)	49
4.2.4. Influencia de las propiedades físico químicas y texturales de la zeolita en el comportamiento catalítico del catalizador tandem 2NiS40+Al-MFI(x).....	54
5. CONCLUSIONES.....	61
6. BIBLIOGRAFÍA.....	63

1. INTRODUCCION

1.1. Obtención de combustible de aviación (jet fuel)

La aviación es un sector clave en la economía mundial. El combustible utilizado en los aviones se denomina jet fuel, y se obtiene fundamentalmente del petróleo. Con el crecimiento económico de países emergentes se espera un incremento de su demanda. Se estima que para el año 2040 la demanda de petróleo de la industria del transporte aéreo escale hasta los 8.9 millones de barriles de petróleo por día [1]. Mediante la destilación del crudo proveniente de pozos petrolíferos se puede obtener keroseno, la fracción del destilado que sirve luego como material de partida para producir el jet fuel. Dicha fracción representa aproximadamente el 33 % del destilado total y su temperatura de ebullición se mueve en el intervalo de entre los 203 y 260 °C. En la Figura 1.1 se representa un proceso típico de destilación primaria [2].

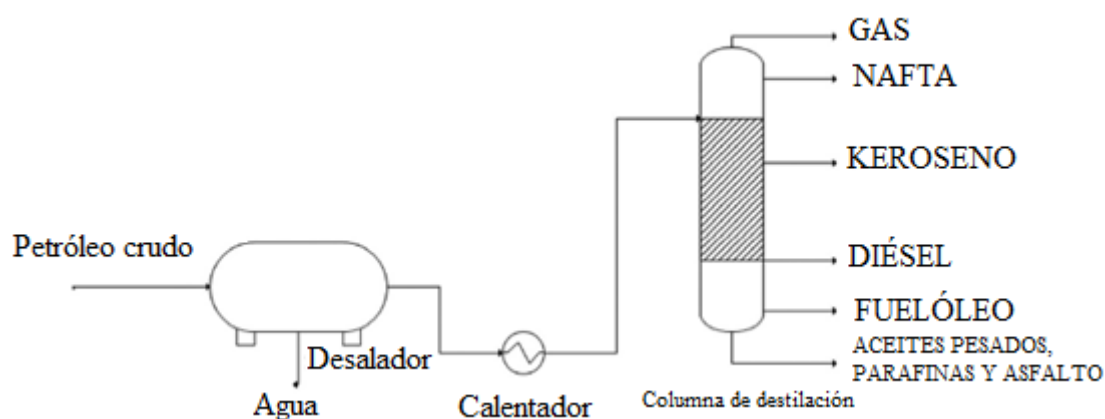


Figura 1.1. Proceso de destilación primaria del petróleo crudo (2).

En general, el jet fuel derivado de fuentes fósiles contiene aproximadamente 20% de parafinas, 40% de isoparafinas, 20% naftenos y 8-25% aromáticos [2,3]. En la Tabla 1.1 se puede observar una composición aproximada de los jet fuel más representativos del mercado [4–6].

La composición química de las mezclas de jet fuel debe cumplir determinadas características fisicoquímicas que permitan su uso como combustible de aviación [2]. En la Tabla 1.2 se muestran los valores típicos de algunas de estas propiedades físicas [7,8].

Tabla 1.1. Composición química típica de jet fuel [5].

Compuesto (%)	Jet-A, A1	Jet A mezcla (POSF 4648)	POSF 3602	POSF 3638
Parafinas(n+iso)	59.8	55.2	49.4	64.5
Monocicloparafinas	10.8	17.2	15.8	13.2
Dicicloparafinas	8.9	7.8	10.8	7.1
Tricicloparafinas	<1	<1	<1	<1
Alquil-bencenos	13.3	12.7	14.0	10.8
Indano+tetralinos	4.7	4.9	7.9	2.1
Naftaleno	<0.2	<0.2	<0.2	0.4
Naftalenos sustituidos	1.6	1.3	1.2	1.3

Tabla 1.2. Propiedades físicas de jet fuel [7,8].

Propiedad	Jet A	Jet A1
T de ebullición (°C)	170-300	170-300
T congelación (°C)	-40	-47
Densidad a 15 °C (kg/m ³)	775-840	775-840
Viscosidad (mm ² /s)	8	8
Contenido energético (MJ/kg)	43.28	43.28

1.2. Biocombustibles de aviación avanzados (SAF: sustainable aviation fuels)

A pesar de que el transporte aéreo supone únicamente el 3% de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero, el principal reto que afronta este sector es la dificultad para su descarbonización y, en consecuencia, para alinearse con los objetivos climáticos. A diferencia del transporte terrestre, donde la gradual implantación de los vehículos eléctricos está contribuyendo a avanzar hacia el cumplimiento del objetivo de reducción de las emisiones de CO₂, la electrificación del transporte aéreo comercial de larga distancia es más problemática debido principalmente al peso y el volumen que ocuparían las baterías con la tecnología actual. En este sentido, una de las iniciativas más interesantes que se están llevando a cabo para reducir su huella de carbono es la implementación de los llamados biocombustibles avanzados o SAF (del inglés *Sustainable Aviation Fuels*), obtenidos fundamentalmente a partir de biomasa. Este combustible se denomina también biocombustible de aviación o biojet y debe tener una

composición química similar al jet fuel obtenido del petróleo, pero con la ventaja de presentar un bajo contenido en azufre y una menor emisión de CO₂ en su combustión. Por este motivo, la Asociación Internacional de Transporte Aéreo (IATA: *International Air Transport Association*) señala al combustible biojet como la alternativa más favorable para la sustitución de combustibles fósiles en la aviación [9,10].

El combustible sintético obtenido por fuentes no convencionales puede mezclarse en distintas proporciones con el jet fuel proveniente del petróleo para lograr las propiedades requeridas por un combustible de aviación [7,11]. La Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM: *American Society for Testing and Materials*) ha definido cinco tipos de queroseno parafínicos sintetizados (SPK: *Synthetic Paraffinic Kerosene*) como componentes de mezcla para combustible de avión convencional [12]. En la siguiente tabla se muestran los SPK definidos por la norma ASTM D7566, así como su ruta de obtención.

Tabla 1.3. SPK definidos por la norma ASTM D7566 [12].

TIPO DE SPK	Ruta	Descripción breve
FT-SPK	Gas-to-jet	Gasificación de biomasa para obtener biosyngas (CO+H ₂); Fischer-Tropsch (FT) para sintetizar parafinas y olefinas, seguido de hidroprocesamiento.
FT-SPK/A	Gas-to-jet	Adición de aromáticos alquilados y bioaromáticos al FT-SPK
HEFA-SPK	Oil-to-jet	Desoxigenación de mono, di y triglicéridos, ácidos grasos libres y ésteres de ácidos grasos de la biomasa, seguido de hidroprocesamiento.
SIP-SPK	Sugar-to-jet	Hidrólisis de biomasa para obtener azúcares fermentables; fermentación de azúcares para la producción de farneseno, seguida de hidroprocesamiento y fraccionamiento.
ATJ-SPK	Alcohol-to-jet	Hidrólisis de biomasa para obtener azúcares fermentables; fermentación de azúcares para la producción de isobutanol y etanol, seguida de deshidratación, oligomerización, hidrogenación y fraccionamiento.

Tal y como se muestra en la Figura 1.2, los compuestos de la biomasa utilizados como material de partida para la producción de biocombustible de aviación son triglicéridos, lignocelulosa y azúcares y almidón.

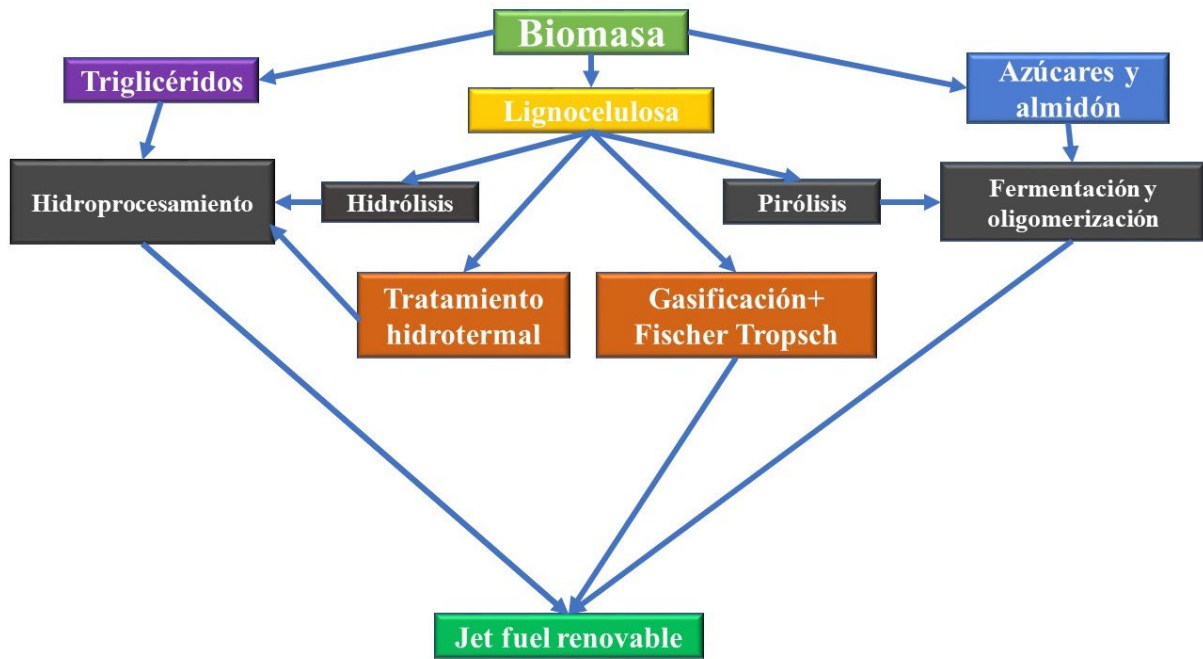


Figura 1.2. Materiales de partida para para producción de biojet [2].

Dependiendo de la materia prima utilizada se pueden diferenciar fundamentalmente tres procesos para la producción de biocombustible de aviación, cuyas principales características se resumen a continuación.

1.2.1. Hidroprocesamiento de triglicéridos

La vía de hidroprocesamiento consiste en la conversión química de triglicéridos mediante hidredesoxigenación, hidroisomerización e hidrocraqueo [13]. La materia prima (triglicéridos) se introduce en un reactor para ser transformada en hidrocarburos lineales de cadena larga mediante reacciones de desoxigenación y descarbonilación que dan como subproductos H_2O , CO y CO_2 . Se emplea hidrógeno como reactivo y un catalizador sólido a alta presión y temperatura. Los hidrocarburos lineales de cadena larga generados en el primer reactor se alimentan a un segundo reactor donde se produce el craqueo y la isomerización para obtener hidrocarburos con número de átomos de carbono entre 8 y 16, correspondiente al biojet. Adicionalmente se producen gases ligeros, nafta y biodiesel. La separación de las distintas fracciones de hidrocarburos se realiza mediante destilación. Las materias primas de triglicéridos incluyen aceites vegetales, grasas animales, aceite de pirólisis y bioaceite. Aunque los aceites vegetales de cultivos comestibles también pueden ser utilizados, el conflicto de intereses generado con el sector de la alimentación plantea serios inconvenientes para su

utilización como materia prima [2]. En la Figura 1.3 se puede ver una representación del proceso de hidroprocesamiento de triglicéridos [2].

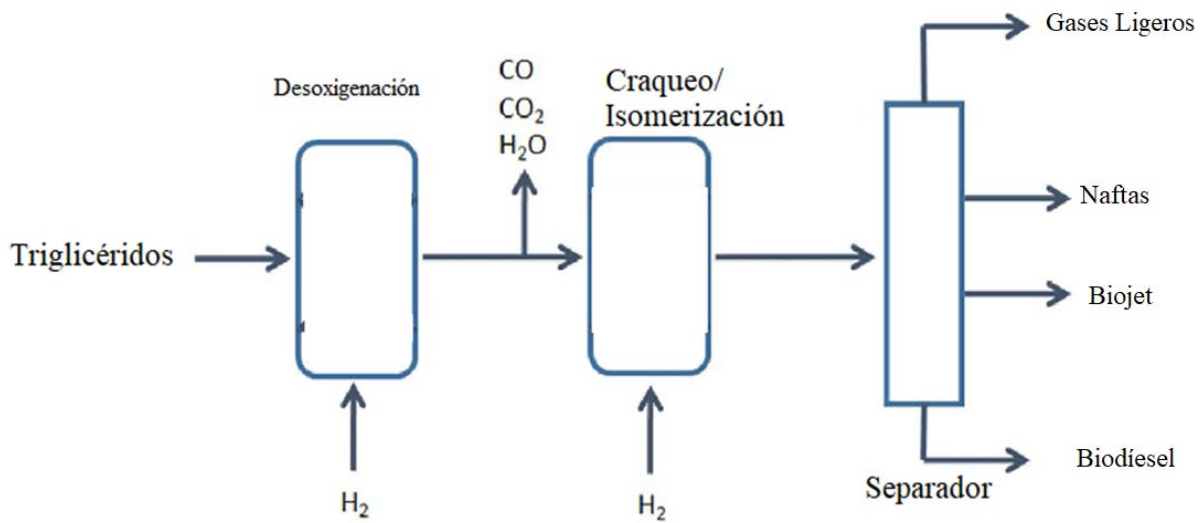


Figura 1.3. Hidroprocesamiento de triglicéridos [2].

Entre las limitaciones de la tecnología de hidroprocesamiento destaca la falta de materia prima (aceites vegetales) para estos procesos, que actualmente es insuficiente para satisfacer la demanda [14] y el alto consumo de hidrógeno necesario para el hidro craqueo/hidroisomerización de cadenas muy largas de los triglicéridos provenientes de los aceites vegetales [15].

1.2.2. Procesamiento térmico de la biomasa

La conversión termoquímica de la biomasa en combustible líquido se denomina biomasa a líquido (biomass to liquid: BTL). Existen tres rutas fundamentales para la conversión de biomasa a jet fuel por vía termoquímica: pirólisis, gasificación y tratamiento hidrotermal (Figura 1.2). De entre estos procesos, la gasificación seguida de un proceso de síntesis de Fischer-Tropsch es una ruta certificada por la ASTM D7566 como adecuada para la producción de biojet para uso comercial [2]. En la Figura 1.4 se muestra una representación esquemática de la ruta termoquímica para la obtención de combustibles a partir de biomasa

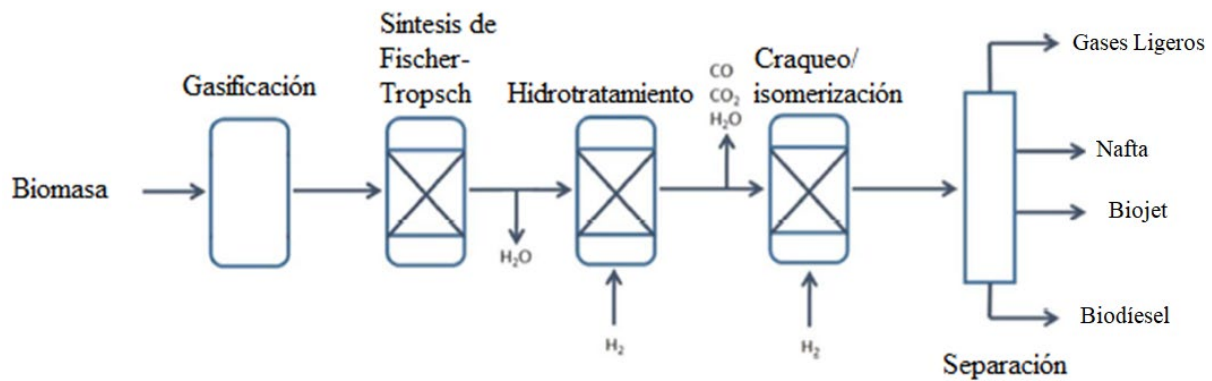


Figura 1.4. Proceso de obtención de biojet por la ruta termoquímica [2].

La conversión termoquímica es una tecnología apropiada para la transformación de la biomasa lignocelulósica. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes tales como un importante consumo de energía [16] y la dificultad en el procesamiento de las alimentaciones lignocelulósicas debido a su complicada composición, ya que los compuestos interesantes de esta alimentación están normalmente envueltos por lignina [2]. Además, el proceso de pirólisis que implica fragmentación térmica de la lignocelulosa de biomasa da lugar a un producto con compuestos oxigenados (cetonas, ésteres, fenoles) [17,18] que deben ser tratados para su utilización en motores de combustión interna [19–22].

1.2.3. Fermentación de azúcares y almidón a alcoholes y oligomerización a biocombustible de aviación

Los azúcares y almidón extraídos de la biomasa se pueden transformar en alcoholes mediante un proceso de fermentación. Los bioalcoholes se pueden producir fundamentalmente a partir de tres rutas diferentes (24):

- 1- Fermentación de azúcares con levaduras o microbios.
- 2- Hidrólisis-fermentación de almidón.
- 3- Hidrólisis-fermentación de biomasa lignocelulósica o conversión termoquímica y fermentación.

Los bioalcoholes no se pueden utilizar directamente como combustible. El proceso incluye un paso de deshidratación del alcohol, seguido de oligomerización de las olefinas producidas y finalmente hidrogenación y destilación para obtener el biocombustible de aviación, tal y como se puede observar en la Figura 1.5.

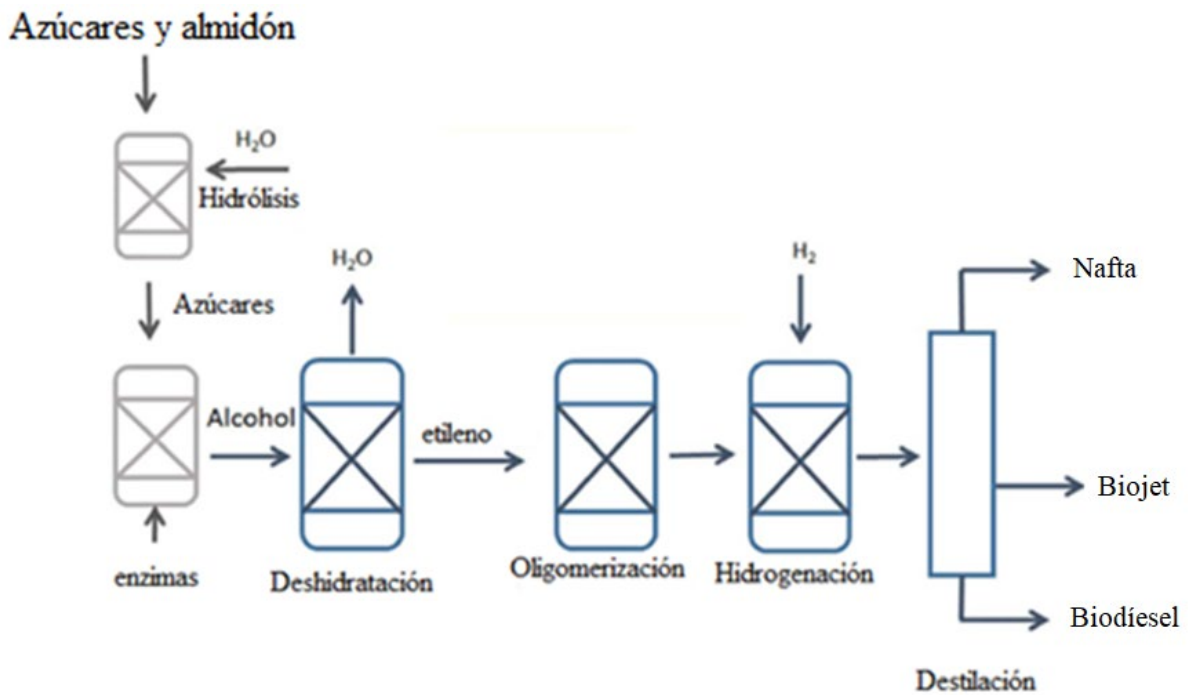


Figura 1.5. Proceso de fermentación de azúcares a alcoholes y oligomerización a biojet [2].

Este proceso se ha presentado recientemente como una alternativa prometedora para la obtención de biocombustibles de aviación, lo que ha generado gran número de trabajos científicos tanto en la literatura abierta como en la de patentes.

Así, por ejemplo, Rusek y Ziulkowski [23,24] presentaron un proceso para la producción de combustible renovable a partir de biomasa, (celulosa, lignina, almidón y lignocelulosa), reduciendo la biomasa a azúcares, y luego fermentando los azúcares para producir acetona, butanol y etanol. En este proceso la acetona se separa por destilación, y luego una fracción de la acetona se dimeriza a isopentano en un reactor catalítico. La otra fracción se trimeriza a mesitileno reaccionando acetona con ácido sulfúrico o fosfórico. Esta mezcla de mesitileno e isopentano es el componente principal de un combustible que se puede utilizar de forma efectiva como combustibles de aviación.

Por otra parte, Peters y Taylor [25] propusieron la producción de combustible renovable para aviones a través de la fermentación de celulosa que contiene la biomasa para producir alcoholes C₂-C₆ (principalmente isobutanol), con su deshidratación posterior y la oligomerización de alquenos formados para obtener olefinas C₈-C₁₆, seguida de la hidrogenación de una parte de las olefinas de alto peso molecular. La deshidratación tiene lugar a temperaturas de aproximadamente 250 a 350°C y presiones de 1 a 7 bar, con una amplia variedad de catalizadores potenciales (γ -alúmina, zeolitas tipo β y resinas de ácido sulfónico, entre otros)

[25]. La oligomerización de las olefinas formadas en la deshidratación de los alcoholes puede ocurrir sobre catalizadores como resinas de ácido sulfónico, ácido fosfórico sólido o zeolitas ácidas, en condiciones de 100–300°C y 1–70 bar [25]. El producto obtenido superó los requisitos exigidos por la norma ASTM D7566-10a para los combustibles de aviación SPK. Análogamente, Harvey et al. [26] patentaron varios métodos para convertir olefinas de cadena ramificada (procedentes de la fermentación de biomasa) en combustibles de aviación. En todos estos procesos los alcoholes derivados de la biomasa como etanol, butanol y otros alcoholes de cadena corta se pueden convertir fácilmente en eteno, buteno y otras olefinas ligeras mediante deshidratación en un catalizador ácido, en la mayoría de los casos una zeolita [27]. Estas olefinas ligeras se pueden transformar mediante oligomerización en olefinas de cadena larga en el rango de combustibles: gasolina (C₅-C₁₂), jet (C₈-C₁₆) y diésel (C₁₁-C₂₄). El bioetanol derivado de azúcar/almidón se produce actualmente a gran escala [28]. El combustible para aviones derivado del etanol ha sido aprobado y especificado recientemente en el anexo A5 de la norma ASTM D7566 con mezclas permitidas hasta el 50 % [29]. Sin duda, la etapa catalítica de oligomerización de etileno formado en la deshidratación del bioetanol es la que supone un mayor reto desde el punto de vista del diseño del catalizador. Por este motivo, en el siguiente apartado se describe brevemente los antecedentes bibliográficos referentes a la reacción de oligomerización de etileno.

1.3. Oligomerización de etileno

Los procesos industriales de oligomerización de etileno utilizan catalizadores homogéneos basados en metales de complejos de transición (Cr, Ni) en presencia de un co-catalizador (componente organometálico tipo alquilaluminio) y utilizando los disolventes adecuados [30–32].

Debido a la necesidad de sustituir estos procesos homogéneos por otros medioambientalmente más respetuosos se han hecho importantes esfuerzos para implementar catalizadores heterogéneos de oligomerización de etileno. En este sentido, los catalizadores bifuncionales basados en níquel disperso en aluminosilicatos amorfos mesoporosos (SiO₂-Al₂O₃, Al-MCM-41, Al-SBA-15) se han presentado en la literatura como catalizadores de elevada actividad y estabilidad para la oligomerización de etileno a temperaturas moderadas (120-150 °C) [19,33–35].

En estos sistemas el etileno oligomeriza en los centros de níquel mediante un mecanismo de coordinación-inserción similar al propuesto para los complejos organometálicos en catálisis

homogénea [33,36] dando lugar a olefinas lineales con una distribución de productos tipo Schulz-Flory ($C_4 > C_6 > C_8 > C_{10} > \dots$), lo que supone un bajo rendimiento a oligómeros líquidos (precursores de los combustibles). Además, se obtienen fundamentalmente olefinas lineales por lo que el jet fuel producido no cumple las especificaciones requeridas respecto al punto de congelación ($-47\text{ }^\circ\text{C}$) y contenido en aromáticos (entre un 8 y 25%) [37].

Para tratar de maximizar el rendimiento combustibles líquidos se han estudiado en la literatura catalizadores bifuncionales Ni-zeolita [38–41]. En ellos, los oligómeros formados en los centros de níquel reaccionan con los centros ácidos Brønsted de la zeolita, aumentando el peso medio molecular de los hidrocarburos formados, como se muestra en la Figura 1.6.

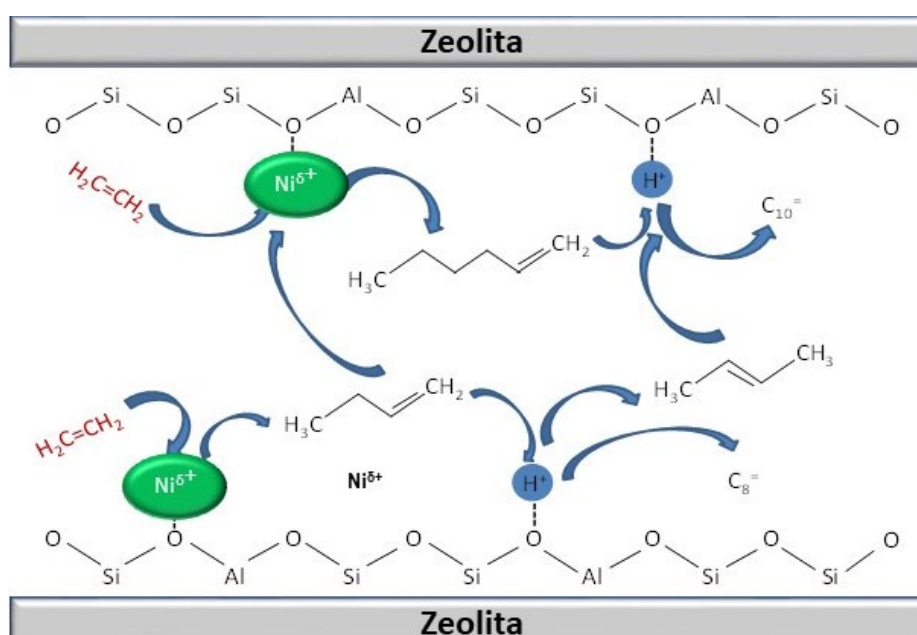


Figura 1.6. Representación esquemática de la oligomerización de etileno en catalizadores bifuncionales Ni-zeolita. Adaptado de [42].

El principal inconveniente que presentan los catalizadores Ni-zeolita es la desactivación con el tiempo de reacción debido a las limitaciones difusionales y bloqueo de los centros ácidos originadas por la acumulación de oligómeros pesados en los microporos [38,39,43,44].

Para evitar esa desactivación se han propuesto zeolitas de pequeño tamaño de cristal para favorecer la difusión de los hidrocarburos formados. Así, investigaciones llevadas a cabo en el ITQ permitieron reportar el primer catalizador Ni-zeolita estable para la oligomerización de etileno basado en una zeolita Beta nanocrystalina [45]. A pesar de la mejora en la estabilidad, los productos obtenidos con este catalizador son principalmente olefinas en el rango C_4 - C_{12} . Además, estudios recientes llevados a cabo por los mismos autores mediante técnicas de

caracterización avanzadas (espectroscopía in situ FTIR-CO a baja temperatura resuelta en el tiempo y combinada con análisis simultáneo de los productos de reacción mediante GC-MS en línea), han puesto de manifiesto que las especies aisladas de Ni^{2+} en posiciones de intercambio iónico (que son las especies predominantes en el catalizador Ni-Beta), sufren un bloqueo irreversible durante los primeros estadios de la reacción, por lo que contribuyen en menor medida a la actividad catalítica en el estado estacionario [46]. Sin embargo, las especies aisladas de Ni^{2+} coordinadas a grupos silanoles y/o aluminos y en la superficie de nanopartículas de NiO confinadas en los mesoporos del soporte ácido (especies predominantes en los catalizadores Ni-SiO₂-Al₂O₃ y Ni-Al-MCM-41), son las principales responsables de la activación de etileno cuando el catalizador trabaja en condiciones de estado estacionario [47,48]. Por este motivo, el catalizador Ni-Beta resultó menos activo que los catalizadores Ni-SiO₂-Al₂O₃ y Ni-Al-MCM-41 en el estado estacionario para la oligomerización de etileno a una temperatura de 120 °C, presión de 35 bar y velocidad espacial en el rango de 2 a 14 h⁻¹ [48].

Recientemente, Jin y col. [49] han estudiado la oligomerización de etileno en catalizadores Ni-ZSM-5, reportando una baja conversión de etileno (15%) cuando se lleva a cabo la reacción a temperatura de 250 °C, presión de 20 bar y velocidad espacial (WHSV) de 2.2 h⁻¹. Los principales productos obtenidos fueron butenos y hexenos.

De todo lo expuesto hasta el momento se deduce que tanto los catalizadores de oligomerización de etileno tipo Ni-SiO₂-Al₂O₃, Ni-Al-MCM-41 y Ni-Al-SBA-15, como los Ni-zeolita presentan importantes limitaciones para la obtención de un elevado rendimiento a jet fuel de composición adecuada.

En consecuencia, en el presente trabajo se propone explorar el uso de catalizadores *tándem* novedosos que integren un catalizador de oligomerización heterogéneo Ni-SiO₂-Al₂O₃ (de elevada actividad en la conversión de etileno) con un catalizador zeolítico, de forma que las olefinas ligeras C₄-C₈ producidas en el primero por oligomerización de etileno en los centros de níquel reaccionen sobre los centros ácidos Brønsted de la zeolita (de mayor fortaleza que los de SiO₂-Al₂O₃) para formar hidrocarburos en el rango del jet fuel con alto grado de ramificación y con un contenido en aromáticos apropiado para este tipo de combustible.

Se ha elegido la zeolita H-ZSM-5 como componente zeolítico del catalizador *tándem* ya que se ha mostrado especialmente adecuada para la transformación de olefinas ligeras (propeno, butenos, hexenos) en combustibles líquidos (proceso MOGD: *Mobil Olefin to Gasoline and*

Distillate [50]). Utilizando zeolita H-ZSM-5 como catalizador se ha reportado una elevada selectividad a destilados medios cuando se lleva a cabo el proceso a baja temperatura, mientras que un incremento de la temperatura favorece la formación de oligómeros en el rango de la gasolina [50,51]. La peculiar estructura porosa de esta zeolita de poro medio favorece una alta resistencia a la desactivación [52–57]. A elevadas temperaturas de reacción (300 °C) se producen otras reacciones además de la oligomerización en los centros ácidos de esta zeolita, como por ejemplo craqueo, deshidrogenación, isomerización, transferencia de hidrógeno, ciclación y aromatización [54–59]. Concretamente, la zeolita H-ZSM-5 ha mostrado una elevada actividad catalítica para la aromatización de etileno y propileno con elevada selectividad a aromáticos (fundamentalmente benceno, tolueno y xilenos) cuando se lleva a cabo la reacción a temperatura superior a 300 °C y elevada presión parcial de etileno [55,60]. Por tanto, las propiedades de esta zeolita la convierten un material idóneo para su estudio como componente del catalizador tándem propuesto en este TFM. La combinación de la zeolita H-ZSM-5 con un catalizador típico de oligomerización de etileno (Ni-SiO₂-Al₂O₃) podría generar un sistema catalítico adecuado (en las condiciones de reacción apropiadas) para llevar a cabo la transformación de bioetileno a biojet con un grado de ramificación y contenido en aromáticos que se ajusten a las especificaciones establecidas.

2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta los antecedentes presentados en el apartado de introducción, el principal objetivo de este TFM es desarrollar catalizadores tándem que integren un catalizador basado en Ni-SiO₂-Al₂O₃ y una zeolita tipo H-ZSM-5 para la oligomerización de etileno a hidrocarburos en el rango del jet fuel con alto grado de ramificación y con un contenido en aromáticos apropiado para este tipo de combustible. Para ello, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- 1- Diseño del componente zeolítico H-ZSM-5 con las características físico-químicas más adecuadas para su integración con el catalizador de oligomerización de etileno Ni-SiO₂-Al₂O₃.
- 2- Estudio de las propiedades texturales (área específica, mesoporosidad, tamaño y distribución de poros), composición (relación Si/Al), morfología y tamaño de los cristales de la zeolita, así como de sus propiedades ácidas (densidad y fortaleza de centros ácidos Brønsted y Lewis) mediante diferentes técnicas (DRX, ICP-OES, adsorción-desorción de N₂, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, y espectroscopía FTIR con adsorción de piridina).
- 3- Evaluación de los catalizadores tándem en la reacción de oligomerización de etileno en un reactor de lecho fijo a presión constante. Los productos de reacción se analizarán mediante cromatografía de gases convencional (GC-FID) y cromatografía de gases bidimensional acoplada a un espectrómetro de masas (GCxGC-MS).
- 4- A partir de los resultados de caracterización y de los ensayos catalíticos se establecerán correlaciones entre las propiedades de la zeolita y su comportamiento catalítico, con especial atención al rendimiento y selectividad a hidrocarburos en el rango del combustible de aviación, el grado de ramificación, y el contenido en aromáticos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos

A continuación, se muestran los distintos reactivos utilizados en el presente Trabajo de Fin de Máster (TFM):

Tabla 3.1. Reactivos gaseosos.

Reactivo	Fórmula	Proveedor
Nitrógeno	N ₂ (99.999%)	Linde HIQ
Etileno-Argón	C ₂ H ₄ (95%)-Ar (5%)	Linde HIQ

Tabla 3.2. Reactivos líquidos.

Reactivo	Fórmula	Proveedor
Hidróxido de tetra-n-butilamonio	(C ₄ H ₉) ₄ NOH (40% sol. acuosa.)	Alpha Aesar
Acetona	C ₃ H ₆ O (>99.5%)	Sigma Aldrich
Etanol	C ₂ H ₅ OH (>99.5%)	Sigma Aldrich
Agua destilada	H ₂ O	ITQ

Tabla 3.3. Reactivos sólidos.

Reactivo	Fórmula	Proveedor
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (>97.0%)	Sigma Aldrich
Nitrato de amonio	NH ₄ NO ₃ (>99.0%)	Sigma Aldrich
Hidróxido de sodio	NaOH (≥98.0)	Sigma Aldrich
Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄ (>99.0%)	Fluka

3.2. Preparación de los catalizadores

Para el desarrollo de la investigación aquí descrita se prepararon distintos catalizadores de oligomerización heterogéneos tipo tándem combinando un catalizador de níquel disperso en sílice-alúmina (Ni-SiO₂-Al₂O₃) y zeolita de tipo H-ZSM-5 (proporción másica 1:1). Se utilizó una sílice-alúmina amorfa comercial (SiO₂:Al₂O₃ = 40:60 en peso) proporcionada por Sasol Materials (Siral 40) para preparar el catalizador de Ni. Esta muestra Siral 40 es suministrada en forma hidrato (con la alúmina como bohemita). Para obtenerla en su forma de óxido, la

sílice-alúmina se calcinó en flujo de aire a 550 °C durante 3 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 2 °C/min. A la sílice-alúmina calcinada se le denominó de forma abreviada S40. La incorporación de Ni a este soporte se realizó mediante impregnación a volumen de poro, utilizando una disolución acuosa de Ni(NO₃)₂ con la cantidad de Ni necesaria para obtener una cantidad final equivalente al 2% en peso de Ni. El catalizador obtenido se sometió a una calcinación en flujo de aire. La temperatura se elevó a razón de 1 °C/min hasta 550 °C y se mantuvo en esas condiciones durante 3 horas. Esta muestra se denominó 2NiS40.

Para preparar el catalizador tándem 2NiS40+ZSM-5 se utilizaron diferentes zeolitas H-ZSM-5. Estas zeolitas, de distintas características físico-químicas, morfológicas y texturales, se denotaron como Al-MFI(x), siendo x el número que indica la relación atómica Si/Al determinada por ICP-OES. Se estudiaron tanto zeolitas comerciales como preparadas en los laboratorios del ITQ. En la Tabla 3.4 se muestran las distintas zeolitas comerciales utilizadas.

Tabla 3.4. Zeolitas comerciales utilizadas.

Zeolita	Suministrador	Nombre
TZP302A	Tricat Zeolites GmbH	Al-MFI(10)
CBV3024E	Zeolyst Int.	Al-MFI(16)
CBV5020	Zeolyst Int.	Al-MFI(22)
CBV8020	Zeolyst Int.	Al-MFI(31)
CBV28014	Zeolyst Int.	Al-MFI(112)

Todas las zeolitas comerciales fueron suministradas en forma amónica y se calcinaron en una mufla durante 3 h a 500 °C con rampa de 2 °C/min para obtener su forma ácida (H⁺).

Además, se preparó otra zeolita ZSM-5 mediante un tratamiento de desilicación de la zeolita comercial Al-MFI(22) para generar mesoporos. La desilicación se realizó poniendo en contacto la zeolita Al-MFI(22) calcinada con una solución básica de NaOH 0.2M y de hidróxido de tetra-n-butilamonio (TBAOH) en una relación molar TBAOH/(NaOH+TBAOH) = 0.4. La solución básica se calentó a reflujo con 10 g de zeolita Al-MFI(22) (relación líquido/sólido de 25 ml/g) a 80 °C durante 1 h con agitación vigorosa. Seguidamente, la mezcla se enfrió y se centrifugó 3 veces (15000 rpm, 1 h) lavando con agua destilada. El sólido se separó posteriormente por filtración utilizando un filtro de membrana de Nylon (Filter-Lab, 0.22 µm) y se lavó con agua desmineralizada hasta pH = 7. Después, la zeolita obtenida se sometió a un procedimiento de intercambio iónico a reflujo a 80 °C durante 2 h con una solución de NH₄NO₃

2.5 M (relación líquido/sólido de 10 ml/g). El sólido se recuperó por filtración con filtro de Nylon como el descrito anteriormente, se lavó hasta pH = 7, y se secó en estufa a 100 °C durante una noche. La zeolita mesoporosa intercambiada con NH_4^+ se sometió a un tratamiento de lavado con ácido oxálico 0.2 M para eliminar el aluminio en la superficie externa antes de ser calcinada. Para ello, se mezclaron a reflujo 4.5 g de zeolita a 60 °C con la solución de ácido oxálico (2 h, relación líquido/sólido de 10 ml/g). Posteriormente, el sólido se recuperó por filtración utilizando un filtro de Nylon y se lavó hasta pH = 7. Después de secar a 100 °C durante 12 h, la muestra se calcinó en mufla a 550 °C durante 4 h con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Este catalizador se denominó Al-MFI(22)_{meso_ox}.

3.2.1. Preparación de los catalizadores tándem

Para preparar el catalizador tándem se mezclaron físicamente 1 g de catalizador 2NiS40 (pastillado y tamizado a un tamaño de pellet de 0.2-0.4 mm) con 1 g de zeolita Al-MFI(x) (pastillado y tamizado al mismo tamaño de pellet que 2NiS40). La mezcla se diluyó con CSi (tamaño de pellet entre 0.6 mm y 0.8 mm) hasta un volumen de lecho contante de 7.5 cm³ y se cargó en el reactor en un único lecho catalítico. Este catalizador se denominó 2NiS40+Al-MFI(x).

También se llevaron a cabo estudios preliminares modificando la distancia entre los centros metálicos (Ni^{2+} en 2NiS40) y los centros ácidos (H^+ en ZSM-5). En estos experimentos se utilizó la zeolita Al-MFI(22) y se estudiaron las configuraciones que se describen a continuación.

En un experimento, se mezclaron por molturación 1g de catalizador 2NiS40 y 1 g de Al-MFI(22) en polvo y dicha mezcla se prensó y tamizó a un tamaño de pellet de 0.2-0.4 mm, diluyéndose con CSi (tamaño de pellet entre 0.6 mm y 0.8 mm) hasta un volumen de lecho constante de 7.5 cm³. El catalizador se denominó 2NiS40Al-MFI(22) y se cargó en un solo lecho catalítico.

Por otra parte, se llevó a cabo un experimento con una configuración en dos lechos catalíticos (doble lecho). En el lecho inferior se dispuso 1 g de zeolita Al-MFI(22) con tamaño de pellet de 0.2-0.4 mm diluida con CSi hasta un volumen constante de 3.7 cm³. En el lecho superior (separados ambos lechos por 1 cm de lana de cuarzo) se dispuso 1 g de catalizador 2NiS40 (0.2-0.4 mm) diluido con CSi hasta un volumen constante de 3.7 cm³. Este catalizador se denominó 2NiS40//Al-MFI(22).

Finalmente, se llevaron a cabo 2 experimentos con los catalizadores que forman el tándem, pero por separado. En un experimento se utilizó 1 g de zeolita Al-MFI(22) diluida con CSi hasta un volumen constante de 7.5 cm³. En otro experimento se utilizó el catalizador 2NiS40 en las mismas condiciones descritas para el primero.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X puede utilizarse para la identificación de fases cristalinas de sólidos. Está basada en el fenómeno de difracción que se produce cuando un haz de rayos X de cierta longitud de onda incide en una sustancia cristalina, esto es la dispersión coherente de un haz de rayos X y la interferencia de las ondas en fases, que se dispersa en diferentes direcciones del espacio [61]. Este fenómeno se conoce como la Ley de Bragg y se describe mediante la siguiente ecuación:

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

donde n es un número entero igual o mayor que uno que corresponde al orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia entre los planos de la red cristalina con índices de Miller (hkl), y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión [61].

En el presente trabajo de fin de máster la técnica de difracción de rayos X se utilizó para confirmar la estructura cristalina de las zeolitas H-ZSM-5 utilizadas en el catalizador tándem. Las medidas fueron realizadas en geometría de Bragg-Brentano empleando un difractor CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator, utilizando la radiación Cu-K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$) y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA, respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 200 mm, y se utilizó una rendija de divergencia variable con un área de muestra irradiada de 3 mm. El rango de medida fue de 2.0° a 90.0° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) y un tiempo de medida de 17 segundos por paso. La medida se realizó a 25 °C, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

3.3.2. Adsorción de N₂

La adsorción de N₂ se realizó para determinar las propiedades texturales de los catalizadores estudiados. Se basa en el principio de la adsorción física (fisisorción) de un gas en un sólido. Aplicando el modelo matemático de BET fue posible calcular la superficie específica. El

modelo BET es una modificación de las isothermas de Langmuir y parte de dos suposiciones [62]: 1) la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa, y 2) las moléculas del gas se adsorben en capas sucesivas, completas o no y en equilibrio entre ellas y con el gas.

El modelo BET se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (3.2)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión P, V_m es el volumen adsorbido en una monocapa completa, C es la constante que relaciona exponencialmente los calores de adsorción y condensación del gas, P es la presión de equilibrio, y P₀ es la presión de saturación [62].

Para llevar a cabo los ensayos se utilizó un equipo TriStar 3000 V6. El método fue el de adsorción de N₂ a -196 °C. Previo a la adsorción del N₂ se realizó un pretratamiento a 400 °C y vacío. Se obtuvieron los datos experimentales para construir las isothermas y ajustar a una recta, donde P/(V(P-P₀)) es la ordenada y P/P₀ es la abcisa, siendo 1/V_mC el intercepto y (C-1)/V_mC la pendiente. A partir de este ajuste se puede determinar el volumen de una monocapa (V_m). Con este dato, se puede determinar el número de moléculas adsorbidas por gramo de adsorbente (la muestra). El área específica puede calcularse entonces a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = X_m \cdot A_m \quad (3.3)$$

donde A_m es el área que ocupa cada molécula de adsorbato (N₂) y X_m los gramos de catalizador.

El área y volumen de microporo se determinaron por el método “t-plot”. En este caso también se ajusta una recta utilizando los datos de adsorción de N₂ y el espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una temperatura determinada (parámetro t). El valor de t se calcula a partir de la ecuación de Harkins y Jura [63].

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

Una vez representado el volumen adsorbido frente al parámetro t, se ajusta una recta, cuyo intercepto es el volumen de microporo. La pendiente de dicha recta corresponde al área externa, es decir, la no asociada a los microporos. El área asociada a los microporos se obtiene de la diferencia entre el área BET y el área externa.

3.3.3. Espectroscopía infrarroja con adsorción de piridina (FTIR-piridina)

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en la vibración que se produce en las moléculas al incidir sobre éstas una radiación de longitud de onda en el rango del espectro infrarrojo. Esto permite identificar distintos grupos funcionales fundamentalmente de moléculas orgánicas debido a la frecuencia específica a la cual se produce la absorción de radiación infrarroja que produce un cambio vibracional en las moléculas [64]. Utilizando esta propiedad, es posible mediante la adsorción-desorción de una molécula sonda básica como la piridina determinar el tipo (Bronsted, Lewis), la concentración y la fortaleza de los centros ácidos presentes en los catalizadores que se utilizaron en los ensayos [64].

Para realizar dicho análisis, se prepararon pastillas autoconsistentes del material con un diámetro de 1 mm y un peso de entre 10 y 15 mg. Las pastillas se introdujeron en una celda de vidrio con una ventana de fluorita (fluoruro cálcico) fueron deshidratadas 12 a 400°C y vacío dinámico de 13.1 mbar. Tras el tratamiento, la muestra se enfrió, y se registró a temperatura ambiente el espectro original de IR, en la región correspondiente a la tensión OH (3300-4000 cm^{-1}). Los análisis de adsorción-desorción de piridina se realizaron introduciendo en la celda 6.7 mbar de piridina a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio. A continuación, se eliminó la piridina fisisorbida a vacío y la muestra se trató a diferentes temperaturas de desorción, registrándose el espectro IR a temperatura ambiente después de cada etapa de desorción, en la región de la tensión O-H y en la zona de vibración de piridina (1300-2500 cm^{-1}). La cuantificación de la concentración de centros ácidos Bronsted y Lewis se realizó a partir de la intensidad de las bandas IR a 1545 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , respectivamente, utilizando los correspondientes coeficientes de extinción determinados experimentalmente por Emeis y teniendo en cuenta la masa de las pastillas utilizadas en el análisis [65]. Las mediciones se realizaron utilizando un equipo Nicolet IS10 de Thermo Scientific.

3.3.4. Espectroscopía infrarroja con adsorción de CO (FTIR-CO)

Para el estudio del estado de oxidación y la naturaleza de las especies de Ni en el catalizador 2NiS40 se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja de CO adsorbido (FTIR-CO). El CO tiene como ventaja el ser una molécula sonda simple, pequeña y que mantiene su alta polarizabilidad incluso cuando está adsorbida. Sus bandas de adsorción en la región de carbonilo pueden ser identificadas fácilmente ya que no se solapan con otras en la zona del espectro en las que aparecen. Esta técnica permite un estudio profundo de la naturaleza,

dispersión, densidad electrónica y entorno químico de las especies de Ni y los distintos estados de oxidación en los que se encuentra [66].

El registro de los espectros FTIR-CO se realizó a $-176\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un espectrómetro Nexus 8700 FTIR, mediante la utilización de un detector DTGS con resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se prensaron para formar pastillas autoconsistentes de 10 mg/cm^2 y se introdujeron en una celda IR adaptada para tratamientos in situ en atmósferas controladas y la obtención de espectros en un intervalo de $-176\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, conectado a un sistema de vacío con dosificador de gases. Pevio a las mediciones, se realizó el pretratamiento de las muestras con flujo de N_2 ($20\text{ cm}^3/\text{min}$) durante 3 horas a una temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, imitando el tratamiento llevado a cabo antes de los ensayos catalíticos. A continuación, las muestras se evacuaron a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas bajo un vacío dinámico de 10^{-5} mbar, se enfriaron a $-176\text{ }^{\circ}\text{C}$ y posteriormente se introdujeron dosis de CO de forma controlada a presiones crecientes en un intervalo de 0.1 a 2.0 mbar. El espectro IR se registró después de cada dosis. La deconvolución de espectros se realizó utilizando el software comercial ORIGIN manteniendo la anchura a altura media de pico (FWHM por sus siglas en inglés) constante. Los espectros IR se normalizaron por peso de muestra.

3.3.5. Resonancia magnético-nuclear de aluminio ($^{27}\text{Al MAS NMR}$)

La espectroscopía de resonancia magnético nuclear se fundamenta en el cambio de spin que experimenta un núcleo atómico que está sometido a un campo magnético externo y absorbe un fotón con determinada energía (radiación electromagnética de determinada frecuencia o longitud de onda). La intensidad y forma del espectro que se obtiene puede dar información valiosa acerca de los enlaces de un átomo con respecto a otros (por la disposición de sus niveles de energía), desvelando la forma de la estructura molecular [67]. En el presente trabajo, esta técnica se utilizó para evaluar la coordinación del aluminio (Al) presente en la zeolita y discriminar entre el que ocupa posiciones de la red cristalina y el que está fuera de la red (Al extrarred). El Al que forma parte de la red está en coordinación tetraédrica, y se identifica con una señal alrededor de 52 ppm mientras que el Al extrarred está en coordinación octaédrica y se caracteriza por una señal a aproximadamente 0 ppm. Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo Avance III HD WB-400. La muestra se introdujo en un rotor de 3.2 mm de ZrO_2 con inclinación de ángulo mágico correspondiente en una sonda de 3.2 mm, y se giró a 20 kilohercios (kHz), tomándose pulsos menores a una doceava parte de π . Entre pulsos se dejó

un intervalo de tiempo de 0.5 s, tomándose 4000 pulsos. Como referencia de desplazamiento químico se utilizó una solución 0.1 M de nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

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

La espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inducido (ICP-OES) es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Se utilizó para determinar la relación Si/Al y el contenido de Na y Ni en los catalizadores preparados para este estudio. El fundamento físico de la técnica es la diferencia en las longitudes de onda de la radiación electromagnética (fotones) que emiten los átomos al pasar del estado excitado al estado fundamental [68]. La muestra es atomizada en un plasma de argón a 9000-10000 °C inducido por radiofrecuencias. Cuando los elementos en estado excitado vuelven al estado fundamental emiten luz a longitudes de onda características de cada elemento y cuya intensidad es proporcional a su concentración. Para realizar las medidas, las muestras sólidas se disuelven en una solución mezcla de ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico, en una proporción volumétrica de 1:1:3. Una vez disuelta, la muestra se atomiza mediante un aporte masivo de energía en un plasma de argón. Las medidas se realizaron en un equipo 715-ES (VARIAN).

3.3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, del inglés *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica que utiliza un haz de electrones para formar una imagen de un objeto determinado a partir de los electrones que lo atraviesan o se dispersan. 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. 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 [66].

Las imágenes TEM presentadas en este trabajo se obtuvieron utilizando un microscopio JEOL JEM-1400 Flash operando a 120 kV. Para llevar a cabo la preparación de la muestra se diluyó una pequeña cantidad en etanol y se dispersó la solución obtenida sumergiéndola en un baño

de ultrasonidos durante 5 minutos. 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. Con esta técnica pudimos estudiar los mesoporos generados en la zeolita ZSM-5 después del tratamiento de desilicación.

La microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) se fundamenta en la emisión de un haz de electrones enfocado que escanea línea por línea la superficie de la muestra en la columna de microscopio y forma señales basadas en las interacciones entre el haz de electrones y la muestra, que se detectan y amplifican electrónicamente por un equipo adecuado. Finalmente, la información obtenida en los detectores es transformada para dar lugar a una imagen de alta definición, con una resolución de 0.4 a 20 nanómetros. Como resultado, se obtiene una imagen de alta resolución de la topografía de la superficie de la muestra [69].

Esta técnica se utilizó para determinar las características morfológicas de algunas de las zeolitas estudiadas. Las imágenes SEM presentadas en este trabajo se obtuvieron en un microscopio Zeiss, modelo AURIGA Compact y utilizando muestras de polvo previamente recubiertas de oro.

3.4. Ensayos catalíticos

3.4.1. Sistema de reacción

La reacción de oligomerización de etileno se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo. Dicha reacción se realiza en fase heterogénea de forma continua manteniendo un flujo constante de alimentación formada por una mezcla de etileno y argón (95:5% en volumen), en la que el etileno es el gas reactante y el argón se utiliza como patrón interno para los análisis cromatográficos en línea.

En la Figura 3.1 se muestra un esquema del sistema de reacción.

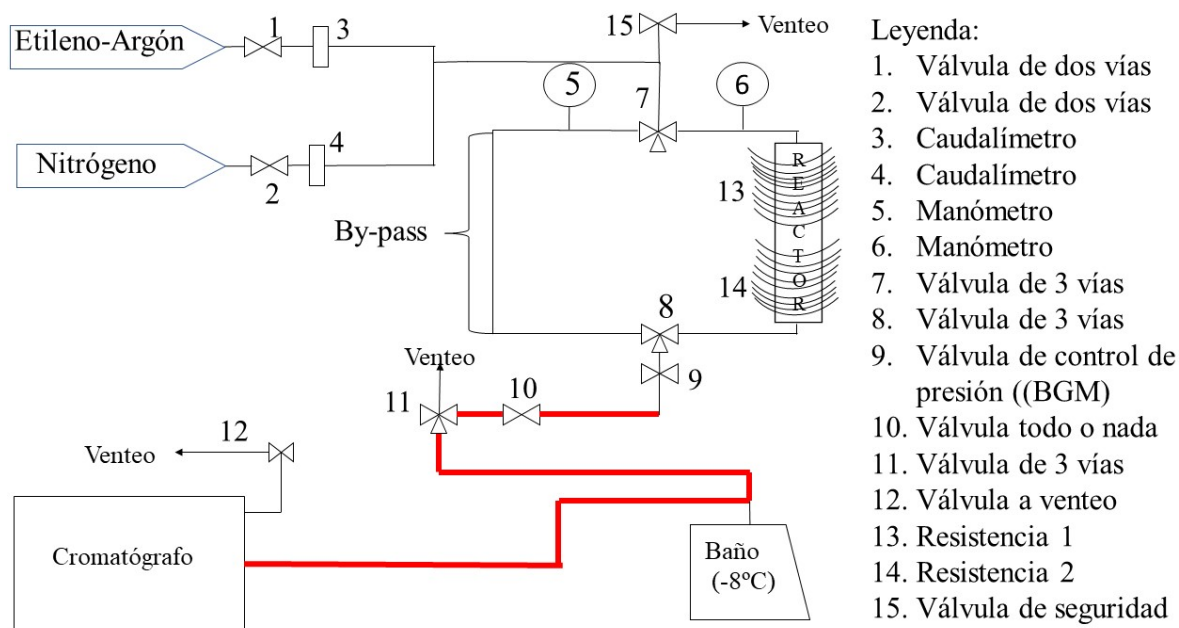


Figura 3.1. Esquema del sistema de reacción utilizado en los ensayos catalíticos.

El sistema de reacción se puede dividir en 3 zonas: alimentación, reacción y recogida de líquidos y análisis.

La zona de alimentación se compone de 2 caudalímetros (3 y 4 en el esquema), uno de etileno y otro de N_2 , conectados a una válvula de tres vías (7 en el esquema) que dirige el flujo hacia el reactor o el *by-pass*. Los gases se alimentan por medio de un cilindro a presión conectado a su correspondiente caudalímetro. El N_2 se utilizó para comprobar fugas y en el pretratamiento del catalizador previo a la catálisis.

La zona de reacción consta de dos partes: el reactor y la línea de *by-pass*. En ambas líneas se colocan manómetros para medir la presión (5 y 6 en el esquema). En esta zona también está la válvula de seguridad (15 en el esquema) tarada a 50 bares y conectada a venteo, lo que permite la evacuación de los gases en caso de una subida de presión inesperada. El reactor es un tubo de acero inoxidable 316 de 0.9 cm de diámetro interno y una longitud de 44.2 cm. La temperatura se regula mediante dos resistencias controladas desde el panel principal con un controlador PID. A lo largo del eje central del reactor se encuentra una vaina de 24 cm en cuyo interior se encuentran tres termopares que miden la temperatura. Los extremos de los termopares están equidistantes entre sí a lo largo del lecho catalítico. La resistencia de la parte superior se controla con el termopar de la vaina de la parte superior y la segunda resistencia se controla por la medida del termopar de la parte inferior. El termopar que está en el centro no está conectado a ningún lazo de control y se utiliza para medir posibles gradientes de

temperatura a lo largo del lecho catalítico. La otra parte de la zona de reacción es la línea *bypass*, que se utiliza cuando no se desea enviar los gases hacia el reactor, sino que se desvían directamente al cromatógrafo o a venteo, pero sin pasar por el reactor. Tanto el reactor como el *bypass* están conectados por la parte superior e inferior por una válvula de tres vías (válvulas 7 y 8 en el esquema). En la parte inferior, a continuación de la válvula 8 se dispone de una válvula reguladora de presión “Badger-meter” (BGM) y después hay una válvula “todo o nada” (10 en el esquema) que permite comprobar la presencia de fugas en el sistema.

En la zona de recogida de líquidos y análisis, una válvula de 3 vías (11 en el esquema) permite dirigir el flujo hacia venteo o hacia un depósito de recogida de líquidos que se encuentra sumergido en un sistema refrigerante a -8°C , donde se condensan y se almacenan los productos líquidos formados en la reacción. Los productos gaseosos no condensados son dirigidos al cromatógrafo por otra línea donde se realiza el análisis *online*. Las tuberías que van al cromatógrafo se encuentran calefactadas con mantas a 150°C para evitar que se condensen los productos durante su tránsito. A la salida del cromatógrafo se encuentra una válvula que dirige la salida de los gases a venteo (12 en el esquema).

3.4.2. Experimentos catalíticos

Carga del catalizador

En un experimento típico se mezcla 1 g de catalizador 2NiS40 (tamaño de pellet de 0.2-0.4 mm) con 1 g de catalizador zeolita H-ZSM-5 (mismo tamaño de pellet) tal y como se ha descrito anteriormente en el apartado de preparación de catalizadores tándem. Estudios previos llevados a cabo en este reactor mostraron que un tamaño de pellet de entre 0.2 y 0.4 mm es lo suficientemente pequeño como para que la reacción esté controlada por la cinética y no por la difusión intrapartícula. Sobre la rejilla del reactor se coloca lana de cuarzo de 1 cm de espesor. A continuación, se introduce el catalizador tándem preparado. El reactor se cierra y se introduce al sistema de reacción (Figura 3.1).

Previo a la reacción, se debe comprobar la hermeticidad del sistema. Para esto, una vez está el reactor acoplado al sistema de reacción, se alimenta N_2 hasta alcanzar una presión de 30 bar con la válvula 10 cerrada. Después se cierra el flujo de N_2 y se mantiene esta presión durante 1 hora. Si la presión disminuye en ese período de tiempo se procede a localizar las fugas y eliminarlas. Una vez comprobada la ausencia de fugas se despresuriza el sistema y se inicia el pretratamiento de activación del catalizador. Para el pretratamiento se alimenta un flujo de N_2 de 50 ml/min a una temperatura de 300°C durante 16 horas a presión atmosférica.

Ensayo catalítico

Tras finalizar la etapa de pretratamiento se disminuye la temperatura del reactor hasta la temperatura de reacción (250 o 300 °C) y se incrementa la presión del sistema en flujo de N₂ hasta 20 bar. Una vez estabilizadas las condiciones de presión y temperatura se corta el flujo de N₂ y se inicia la reacción mediante alimentación de un flujo de 14 ml/min de la mezcla etileno/argón (95/5% en volumen), que corresponde con una velocidad espacial WHSV=1 h⁻¹ (calculada en base a flujo de etileno por gramo de catalizador 2NiS40). Estudios preliminares en este sistema de reacción aseguraron que la velocidad de reacción no estaba controlada por difusión interpartícula para el caudal de alimentación utilizado.

La mezcla etileno y argón se alimentó de forma continua al reactor durante un periodo de 8-9 horas. Los productos de reacción fueron despresurizados y los líquidos se condensaron en una trampa para líquidos sumergida en un baño refrigerante a -8 °C. La extracción de los líquidos acumulados en la trampa se realizó en tres intervalos de tiempo (después de 3, 5 y 8-9 horas de reacción, aproximadamente). Los líquidos extraídos se pesaron y se almacenaron por separado en viales sellados y bajo refrigeración para ser analizados posteriormente *offline* por cromatografía de gases.

Los productos de reacción no condensados se analizaron *online* a intervalos regulares de tiempo (aprox. cada 54 minutos) en un cromatógrafo de gases acoplado en el sistema de reacción (Figura 3.1).

3.5. Análisis e identificación de los productos de reacción

3.5.1. Análisis por cromatografía de gases

El cromatógrafo utilizado para el análisis *online* de los productos gaseosos es un Bruker 450 GC equipado con una columna capilar (BR-1 FS, 50 m x 0.25 mm x 0.5 µm), dos columnas empaquetadas (Hayesep Q y Tamiz molecular) y dos detectores: TCD (detector de conductividad térmica) y FID (detector de ionización de llama). La evaluación cuantitativa de los gases se hace calculando el área de los picos obtenidos en la señal del canal del FID. El flujo molar de etileno detectado en el TCD a la salida del reactor se calcula utilizando el argón de entrada como patrón de referencia. El flujo másico de los productos gaseosos se calcula tomando como base el flujo de etileno sin reaccionar.

Los líquidos recolectados en las trampas fueron pesados y analizados por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Varian 3900 equipado con una columna capilar (PETROCOL 100,

100 m x 0.25 mm x 0.5 μm) y un detector tipo FID. La cuantificación de estos productos se realiza mediante el análisis de área de pico de la señal obtenida (agrupados por familia de un mismo número de carbonos). El análisis cualitativo se realiza comparando los tiempos de retención de cada señal con los obtenidos con los de patrones comerciales analizados en el mismo cromatógrafo. Para una identificación más rigurosa, también se analizaron los líquidos en un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas acoplado (Shimadzu GC-MS-QP2020) equipado con una columna capilar SAPIENS-5MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 mm).

Dado que la oligomerización de etileno en los catalizadores tándem 2NiS40+Al-MFI(x) da lugar a una gran cantidad de productos, la cromatografía monodimensional (1D) convencional produce coelución de algunos productos, especialmente en la zona del cromatograma correspondiente a hidrocarburos con 8 o más átomos de carbono (C₈₊). Tomando como base el análisis GC-FID 1D, se cuantificaron los productos de reacción agrupados según su número de átomos de carbono en los siguientes grupos: C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₄* (como la suma de los productos C₁₃ y C₁₄), C₁₆* (como la suma de los productos C₁₅ y C₁₆) y C₁₇₊ (productos de reacción con 17 o más átomos de carbono).

Un análisis aún más detallado se llevó a cabo mediante la técnica de cromatografía de gases bidimensional con un espectrómetro de masas acoplado (GCxGC-MSD). Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 5890 equipado con un detector de masas Agilent, un detector tipo FID y dos columnas cromatográficas conectadas en serie por medio de un modulador de flujo. La primera columna es polar (HP-INNOWAX, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) y la segunda es apolar (DB-5, 5 M x 0.25 mm x 0.25 μm). El período del modulador fue de 4.5 s.

Los analitos se separaron según su polaridad y volatilidad. Los picos de GCxGC analizados con el detector de masas permitieron clasificar los productos líquidos en cinco grupos principales:

Grupo A: alcanos (n-parafinas e iso-parafinas, C_nH_{2n+2}).

Grupo B: los principales productos identificados en este grupo fueron n-olefinas e iso-olefinas (C_nH_{2n}). Sin embargo, la presencia de alquilmonocicloalcanos no se puede descartar inequívocamente, ya que estos compuestos presentan espectros de masas similares a los de las olefinas y ambas familias de productos eluyen en la misma zona del cromatograma GCxGC.

Grupo C: en este grupo se identificaron algunos alquilnaftenos con un anillo y un doble enlace (productos con 8, 9 o 10 átomos de carbono) y también naftenos de 2 anillos saturados (tipo decalina y alquildecalinas).

Grupo D: alquilmonoaromáticos (principalmente alquilbencenos).

Grupo E: alquilpoliaromáticos (principalmente alquilnaftalenos).

En cuanto a cuestiones de cuantificación, el grupo D y el grupo E se sumaron como un grupo de compuestos aromáticos.

Los picos de GCxGC analizados por el detector FID permitió la cuantificación de los diferentes grupos de familias.

En la Figura 3.2 se muestran compuestos representativos de los diferentes grupos identificados mediante GCxGC-MSD.

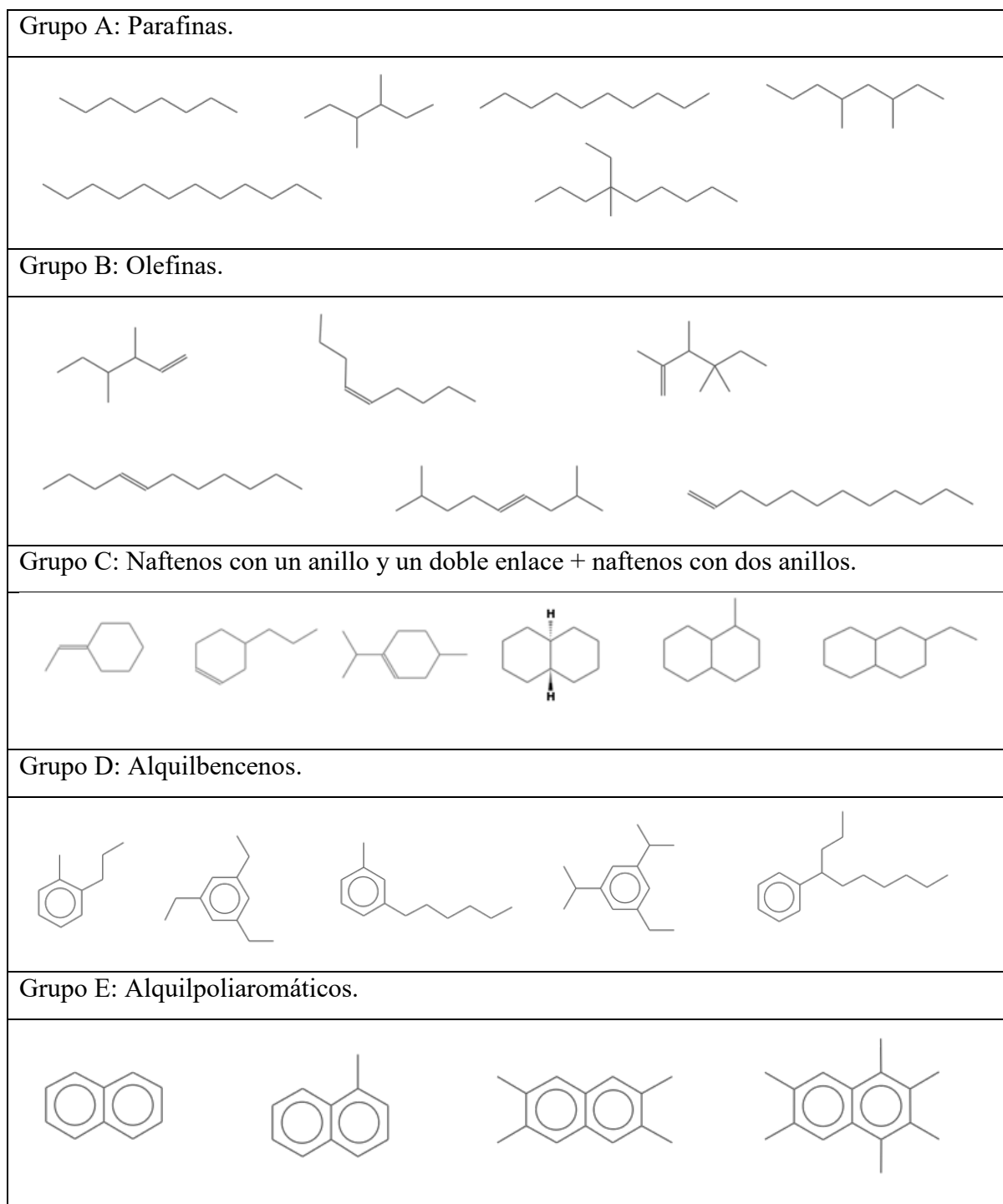


Figura 3.2. Estructuras representativas de los grupos identificados por GCxGC-MSD.

En la Figura 3.3 se muestra un cromatograma típico de GCxGC para la identificación de los distintos grupos de productos de reacción.

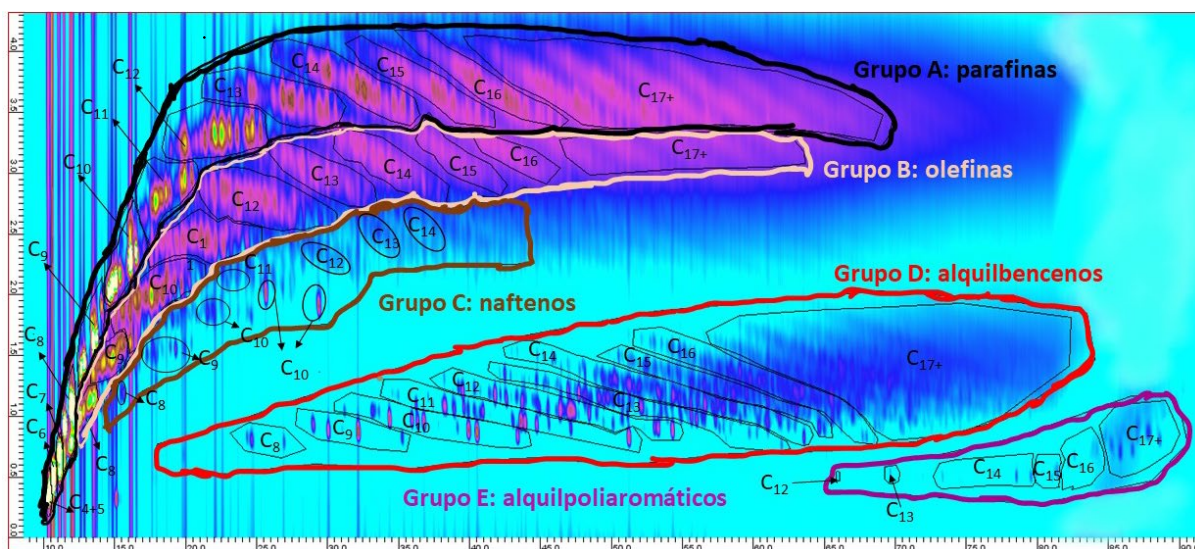


Figura 3.3. Cromatograma GCxGC representativo de los líquidos obtenidos en la oligomerización de etileno con catalizadores tándem 2NiS40+Al-MFI(x).

3.5.2. Determinación del grado de ramificación

Como se ha comentado anteriormente, el objetivo de este trabajo no es solo diseñar un catalizador de elevada selectividad a jet fuel en la oligomerización de etileno, sino que dicha fracción tenga la composición adecuada para poder ser utilizada directamente como combustible de aviación. Uno de los requerimientos exigidos a este combustible es que tenga un punto de congelación máximo de $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ (norma ASTM D7566). La temperatura del aire a la altitud de crucero suele estar por debajo de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que la congelación del combustible a esa altitud tendría consecuencias fatales. Por este motivo, las parafinas y olefinas presentes en el jet fuel deben tener un alto grado de ramificación que asegure un punto de congelación máximo de $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para estudiar dicho grado de ramificación se llevó a cabo la hidrogenación en un reactor batch de una parte de los líquidos obtenidos en la reacción. Aproximadamente 0.5 cm^3 de los productos líquidos recogidos se hidrogenaron a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 30 bar usando 200 mg de un catalizador comercial de Pd soportado sobre carbón activado (5 % en peso de Pd, Fluka) previamente reducido en flujo de H_2 a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 h. A continuación, el producto hidrogenado se analizó en el mismo cromatógrafo de gases en el que se analizaron los líquidos de reacción. Centrándonos en el análisis de la fracción C_8 (como representativa del jet fuel) se pudo identificar por cromatografía gaseosa la mezcla de alcanos obtenida tras el paso de hidrogenación, y determinar el porcentaje de parafinas ramificadas obtenidas en dicha fracción.

3.6. Presentación de los resultados

Antes de cada reacción se analizó la corriente de alimentación etileno/argón en el TCD inyectando dicha corriente en el cromatógrafo a través de la línea *by-pass*. De este modo se calculó el factor de respuesta molar de etileno respecto del argón utilizando la siguiente ecuación:

$$FR_{C_2H_4/Ar} = \frac{A_{C_2H_4}/W_{C_2H_4}}{A_{Ar}/W_{Ar}} \quad (3.5)$$

siendo $A_{C_2H_4}$ y A_{Ar} el área integrada del pico de etileno y de argón, respectivamente, en el análisis del TCD, y $W_{C_2H_4}$ y W_{Ar} el caudal molar de etileno y argón, respectivamente, introducido al reactor.

La conversión de etileno durante la reacción química se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$X_{C_2H_4}(\%) = \frac{\left(\frac{A_{C_2H_4}}{A_{Ar}}\right)_{TCD}^{entrada} - \left(\frac{A_{C_2H_4}}{A_{Ar}}\right)_{TCD}^{salida}}{\left(\frac{A_{C_2H_4}}{A_{Ar}}\right)_{TCD}^{entrada}} \cdot 100 \quad (3.6)$$

siendo:

$\left(\frac{A_{C_2H_4}}{A_{Ar}}\right)_{TCD}^{entrada}$: Relación de áreas cromatográficas de etileno y argón en la alimentación.

$\left(\frac{A_{C_2H_4}}{A_{Ar}}\right)_{TCD}^{salida}$: Relación de áreas cromatográficas de etileno y argón a la salida del reactor.

El etileno que se detecta por el TCD es el no reaccionado, y su flujo molar se calcula utilizando el caudal molar de argón introducido en la alimentación (patrón interno) según la ecuación 3.7.

$$W_{C_2H_4}^{salida} \left(\frac{mol}{min}\right) = \left[\frac{A_{C_2H_4}}{A_{Ar} \cdot FR_{C_2H_4/Ar}} \right]_{TCD} \cdot W_{Ar}^{entrada} \left(\frac{mol}{min}\right) \quad (3.7)$$

donde $W_{C_2H_4}^{salida} \left(\frac{mol}{min}\right)$ y $W_{Ar}^{entrada} \left(\frac{mol}{min}\right)$ son los flujos molares de salida de etileno y entrada de argón, respectivamente, y $FR_{C_2H_4/Ar}$ es el factor de respuesta cromatográfico molar para el canal del TCD del etileno respecto del argón.

El flujo másico de etileno se determina a través de la ecuación 3.8.

$$w_{C_2H_4}^{salida} (\text{g/min}) = W_{C_2H_4}^{salida} (\text{mol/min}) \cdot PM(C_2H_4) \quad (3.8)$$

siendo $PM(C_2H_4)$ el peso molecular de etileno (g/mol).

El análisis de los productos gaseosos de reacción se llevó a cabo con los picos cromatográficos obtenidos en el canal FID. Para poder calcular los caudales de los productos detectados en el FID se compara con una señal que también se puede observar en el canal TCD, en este caso la señal del etileno. El área cromatográfica del pico de etileno obtenido en el canal FID es debida al caudal másico de etileno que abandona el reactor y que, como se ha explicado anteriormente, se calcula a partir de caudal molar de etileno detectado en el TCD según las ecuaciones (3.7 y 3.8).

Por tanto, el flujo másico de un producto “i” detectado en el FID, W_i^{salida} se calculó utilizando como base el caudal másico de etileno a la salida, el cociente entre las áreas cromatográficas del compuesto “i” y el etileno obtenidas en el FID y el factor de respuesta másico del producto “i” respecto del etileno. Puesto que dicho factor de respuesta en el FID es muy próximo a la unidad para todos los hidrocarburos no oxigenados se consideró 1 en todos los casos.

$$w_i^{salida} = \left[\frac{A_i}{A_{C_2H_4}} \right]_{FID} \cdot \frac{1}{FR\left(\frac{i}{C_2H_4}\right)} \cdot w_{C_2H_4}^{salida} \quad (3.9)$$

siendo:

w_i^{salida} : Flujo a la salida del reactor del componente “i” en g/min.

$\left[\frac{A_i}{A_{C_2H_4}} \right]_{FID}$: Relación entre las áreas cromatográficas componente “i” y el etileno en el FID.

$FR\left(\frac{i}{C_2H_4}\right)$: Factor de respuesta cromatográfico másico del compuesto “i” respecto al etileno.

$w_{C_2H_4}^{salida}$: Flujo de salida de etileno en g/min.

Además de este caudal másico de productos no condensados hay que tener en cuenta que también se recogieron productos líquidos en la trampa refrigerada a la salida del reactor, tal y como se describió en el apartado experimental. Estos líquidos se pesaron y se analizaron *offline* en un cromatógrafo de gases con un detector FID y se convirtieron en gramos de productos “i” promediando la masa del líquido recogido por la fracción del área cromatográfica que corresponde al producto “i”. Después se calculó el flujo másico (g/min) simplemente teniendo

en cuenta el tiempo utilizado para acumular ese líquido en la trampa. Estos datos se añadieron al análisis *online* sumándolo al correspondiente caudal másico de cada producto gaseoso “i” formado durante el periodo del experimento en el que se acumuló ese líquido. Por tanto, el caudal másico de cada producto “i” se obtuvo combinando el análisis *offline* de los líquidos con el análisis *online* de los gases.

La distribución de los diferentes productos de reacción se obtuvo mediante la ecuación:

$$S_i = \frac{W_i^{salida}}{\sum_{i=1}^n W_i^{salida}} \cdot 100 \text{ (\% en peso)} \quad (3.10)$$

siendo $\sum_{i=1}^n W_i^{salida}$ la suma de todos los productos de reacción obtenidos.

El rendimiento a un producto i se calcula a partir de la conversión (ecuación 3.6) y la selectividad (ecuación 3.10) con la ecuación 3.11:

$$R_i = \frac{S_i(\%) \cdot X_{C_2H_4}}{100} \text{ (\% en peso)} \quad (3.11)$$

Los datos de rendimiento y distribución de productos presentados en este trabajo corresponden a los obtenidos en el estado estacionario, después de 8-9 h de reacción.

Finalmente se determinó el balance de materia (BM) aplicando la siguiente ecuación:

$$BM = \frac{\sum_{i=1}^n W_i^{salida}}{W_{C_2H_4}^{entrada}} \cdot 100 \text{ (\% en peso)} \quad (3.12)$$

siendo:

$\sum_{i=1}^n W_i^{salida}$: Suma de caudal másico a la salida del reactor de los productos y el etileno no reaccionado.

$W_{C_2H_4}^{entrada}$: Flujo másico de etileno a la entrada

Durante el período estacionario, el balance de materia resultó de $100 \pm 5\%$ para todos los experimentos catalíticos incluidos en este TFM.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los catalizadores

4.1.1. Catalizador de Ni soportado sobre sílice-alúmina (2NiS40)

A continuación, se presentan las principales características del catalizador preparado por impregnación de Ni sobre sílice-alúmina.

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para la muestra Sira40 tal y como es suministrada por Sasol (muestra S40sc), para dicho soporte calcinado a 550 °C durante 3 horas (muestra S40) y para el catalizador impregnado con Ni al 2% en peso (2NiS40). Como se observa en la Figura 4.1, la sílice-alúmina se suministra en su forma hidrato, con la alúmina presente como bohemita, AlOOH (principales picos a $2\theta = 14.5^\circ$, 28.1° y 38.3° , JCPDS 21-1307). Después de la calcinación, los picos de difracción más intensos se observan a $2\theta = 46^\circ$ y 67° que se atribuyen a γ -Al₂O₃ (JCPDS 47-1308). El difractograma del catalizador 2NiS40 únicamente mostró los picos de difracción relacionados con la fase γ -Al₂O₃ del soporte S40, lo que indica que para un contenido de níquel del 2% se obtiene una elevada dispersión de las especies de Ni.

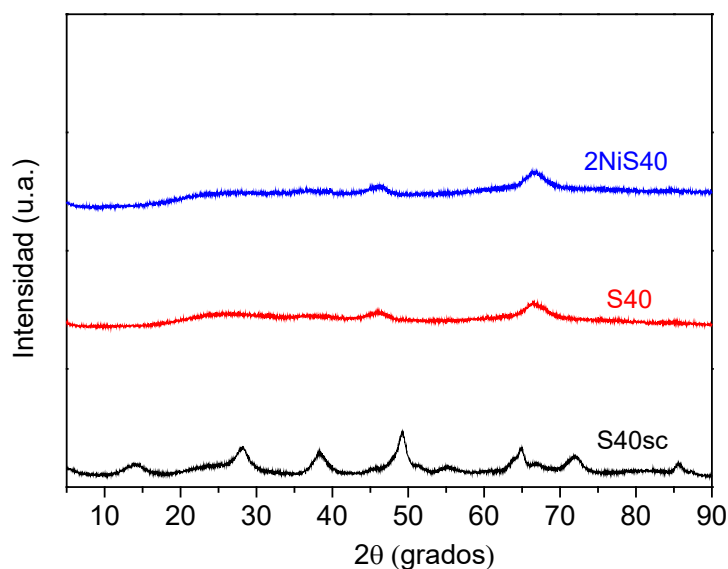


Figura 4.1. Difractograma de rayos X para las muestras S40sc, S40 y 2NiS40.

Los resultados de análisis químico se muestran en la Tabla 4.1. Se observa una baja relación Si/Al (Si/Al ~ 0.6 para S40 y 2NiS40), lo que está de acuerdo con la proporción másica SiO₂:Al₂O₃ de 40:60 dada por el fabricante [70]. Por otra parte, el contenido de níquel

determinado por ICP (2.1%) resultó muy próximo al contenido nominal utilizado en la impregnación a volumen de poro del soporte S40 (2% en peso).

En lo que respecta a las propiedades texturales, se observó cierta disminución de la superficie específica (S_{BET}) y del volumen de poro (TPV) total tras la incorporación de Ni al soporte.

Tabla 4.1. Composición química y propiedades texturales del catalizador 2NiS40.

Catalizador	Composición química		Propiedades texturales	
	Relación Si/Al	% de Ni	S_{BET} (m^2/g)	TPV (cm^3/g)
S40c	0.57	-	460	0.899
2NiS40	0.55	2.1	381	0.825

En la Tabla 4.2 se muestran las concentraciones de centros ácidos Brønsted (CAB) y de centros ácidos de Lewis (CAL) determinadas por FTIR-piridina a diferentes temperaturas de desorción de piridina (150, 250 y 350 °C) para el soporte S40 y el catalizador 2NiS40. Los centros ácidos predominantes en ambas muestras fueron los de tipo Lewis, como cabía esperar para este tipo de materiales con una elevada proporción de Al_2O_3 . Como se observa en la tabla, se obtuvo una baja densidad de CAB a una temperatura de desorción de 150 °C para las dos muestras ($\text{CAB}_{150} = 15$ y $17 \mu\text{mol/g}$ para S40 y 2NiS40, respectivamente). Además, apenas se detectó acidez Brønsted a temperaturas de desorción de piridina de 250 y 350 °C, lo que indica que la fortaleza de los centros ácidos Brønsted en estos catalizadores basados en sílice-alúmina es baja. La baja densidad de CAB está de acuerdo con los datos reportados en la literatura para este tipo de aluminosilicatos amorfos, donde la coordinación del Al es fundamentalmente octaédrica (similar a la observada para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [48]. Por otra parte, se observó una ligera disminución de los centros ácidos Lewis al incorporar Ni al soporte.

Tabla 4.2. Densidad de centros ácidos Brønsted (CAB) y centros ácidos Lewis (CAL) determinados por IR de piridina adsorbida tras desorción de la base a 150, 250 y 350 °C.

Catalizador	Densidad de centros ácidos ($\mu\text{mol/g}$)					
	CAB ₁₅₀	CAB ₂₅₀	CAB ₃₅₀	CAL ₁₅₀	CAL ₂₅₀	CAL ₃₅₀
S40	15	9	0	163	87	41
2NiS40	17	4	0	119	67	34

La espectroscopía FTIR de CO adsorbido a baja temperatura permitió estudiar la coordinación y el estado de oxidación de las especies de Ni en el catalizador 2NiS40. En la Figura 4.2 se muestran los espectros de FTIR-CO a dosis de CO crecientes (0.1-2 mbar) para el catalizador 2NiS40 después del tratamiento de activación a 300 °C en flujo de N₂. En el recuadro se muestra la deconvolución del espectro señalado.

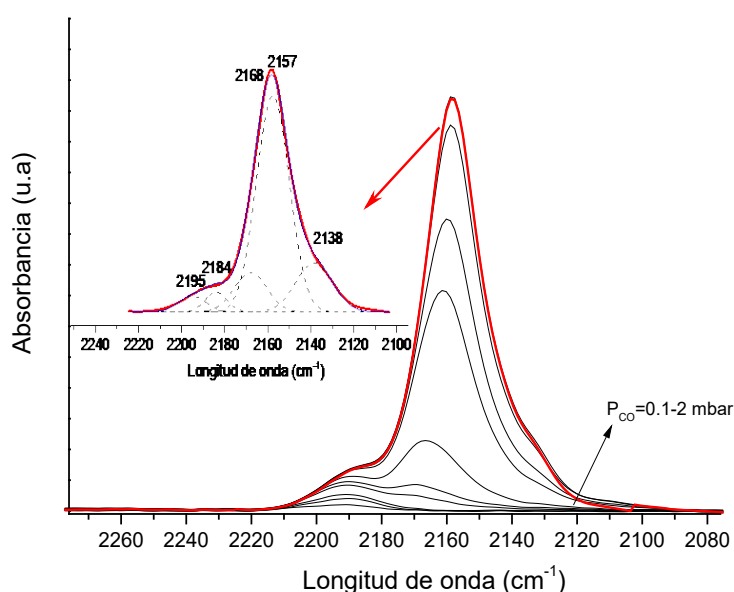


Figura 4.2. Evolución del espectro de FTIR-CO a dosis de CO crecientes (0.1-2 mbar) para el catalizador 2NiS40 después del tratamiento térmico a 300 °C en flujo de N₂.

En el espectro deconvolucionado se observan 5 bandas a diferentes longitudes de onda, identificadas según la literatura [48] como se indica a continuación:

2195 cm^{-1} : especies aisladas de Ni²⁺ interaccionado con grupos silanoles y/o aluminoles.

2184 cm^{-1} : especies de Ni^{2+} coordinativamente insaturadas en la superficie de nanopartículas de NiO muy pequeñas.

2168 cm^{-1} : CO interaccionando con aluminoles.

2157 cm^{-1} : CO interaccionando con silanoles.

2138 cm^{-1} : CO interaccionando con los iones de oxígeno de la red.

4.1.2. Caracterización de las zeolitas ZSM-5

En lo que respecta a las diferentes zeolitas Al-MFI(x) estudiadas, en la Figura 4.3 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para todas ellas. Todas las muestras presentan los picos de difracción típicos de la zeolita ZSM-5, no observándose impurezas en ningún caso.

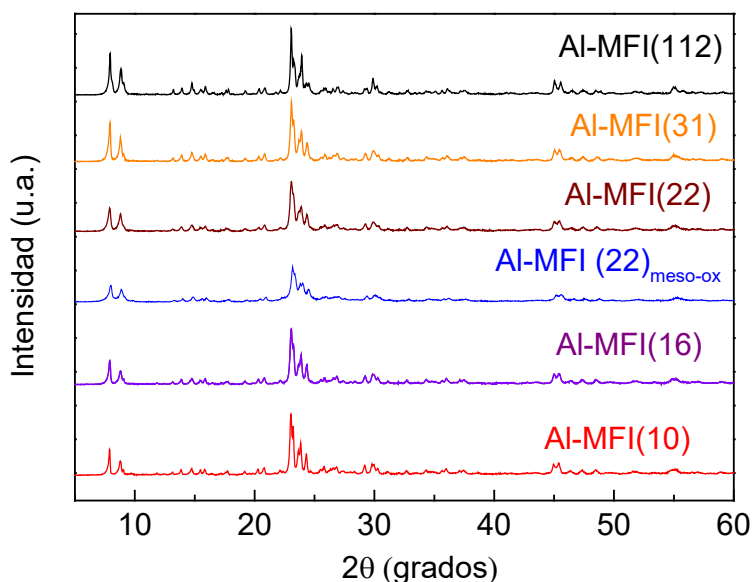


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X obtenidos para las zeolitas Al-MFI(x).

En la Tabla 4.3 se presenta la relación Si/Al, el tamaño de cristal, y las propiedades texturales de las zeolitas estudiadas.

Tabla 4.3. Principales características físico-químicas y propiedades texturales de las zeolitas Al-MFI(x).

Zeolita	Relación Si/Al	Tamaño de cristal (nm)	BET (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
Al-MFI(10)	10.0	~900	368	13	0.169
Al-MFI(16)	16.0	300-600	372	40	0.162
Al-MFI(22)	21.9	160	374	61	0.154
Al-MFI(22) _{meso-ox}	22.4	60-100	539	316	0.108
Al-MFI(31)	30.9	~600	389	46	0.168
Al-MFI(112)	112.0	~1500	369	43	0.161

Las zeolitas comerciales estudiadas en este trabajo cubren un amplio rango de relaciones Si/Al (Si/Al = 10-112). Como se puede ver en la tabla, dichas zeolitas presentan, además, diferencias en lo que respecta al tamaño de cristal. A modo de ejemplo, en la Figura 4.4 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para las zeolitas comerciales Al-MFI(10) y Al-MFI(22). En la zeolita Al-MFI(10) se observa una amplia variedad de cristales de diferente tamaño. En el caso de la zeolita Al-MFI(22) se observan nanocristales unidos formando agregados de mayor tamaño. Los datos de tamaño de cristal que se muestran en la Tabla 4.3 para las zeolitas comerciales corresponden a los proporcionados por las empresas suministradoras (Zeolyst International y Tricat Zeolites GmbH), observándose un amplio rango de tamaños de cristal, desde ~160 nm para la zeolita Al-MFI(22) hasta ~1500 nm para la zeolita de mayor relación Si/Al, Al-MFI(112).

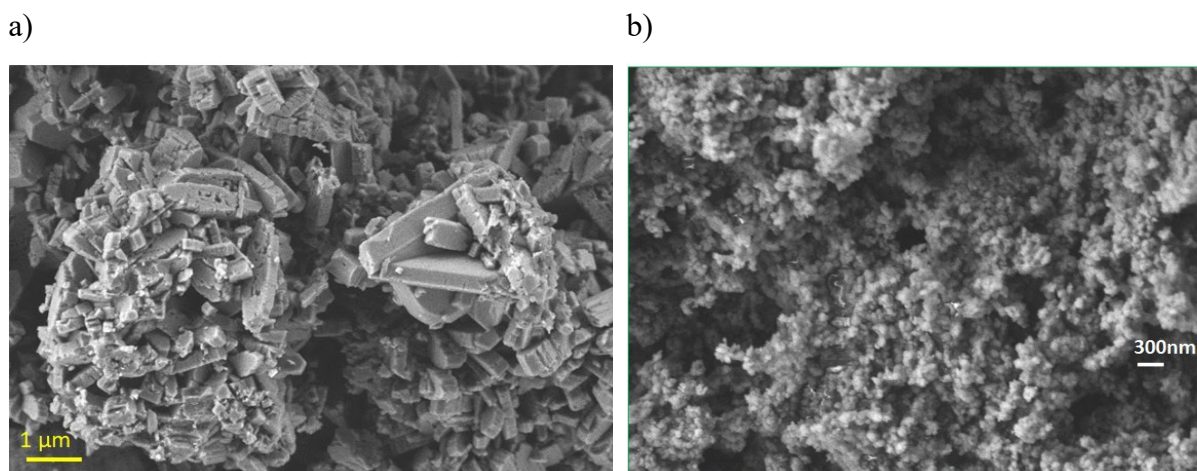


Figura 4.4. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para las zeolitas Al-MFI(10) (a) y Al-MFI(22) (b).

Por otra parte, tal y como se explicó en el apartado experimental, se preparó una zeolita mesoporosa mediante un tratamiento de desilicación en medio básico seguido de un lavado con ácido oxálico partiendo de la zeolita comercial Al-MFI(22). Después del tratamiento con ácido oxálico, la zeolita (Al-MFI(22)_{meso_ox}) presentó una relación Si/Al = 22 (Tabla 4.2). A pesar de que la desilicación de la zeolita mediante tratamiento básico en condiciones moderadas produce la disolución de parte del silicio de la estructura de la zeolita y, en consecuencia, una disminución en la relación Si/Al de la muestra, el proceso de lavado con ácido oxálico a 60 °C al que se sometió a la zeolita desilicada para eliminar el aluminio en la superficie externa antes de ser calcinada dio lugar a una relación Si/Al de la muestra final similar a la de la zeolita original (Tabla 4.3). La generación de mesoporosidad tras el tratamiento básico se confirmó mediante microscopía electrónica de transmisión. En las imágenes TEM de la muestra Al-MFI(22)_{meso_ox} mostradas en la Figura 4.5 se observa claramente la presencia de mesoporos de un tamaño aproximado de 8-10 nm en el interior de los cristales de zeolita. Por otra parte, las imágenes SEM y TEM obtenidas para la zeolita desilicada mostraron cristales de un tamaño medio en el rango de 60-100 nm (Tabla 4.3), algo menores que los de la zeolita Al-MFI(22) de partida (~160 nm). Tal y como se ha reportado en la literatura, el tratamiento básico puede desaglomerar los cristales individuales y en cierta medida reducir el tamaño de cristal de la zeolita [71].

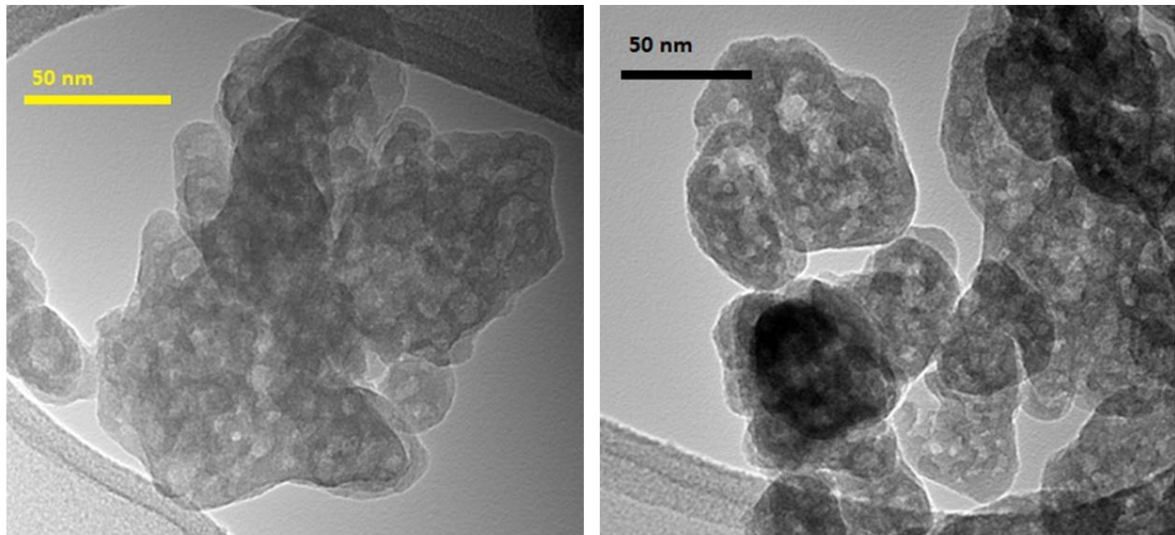


Figura 4.5. Imágenes TEM representativas de la zeolita mesoporosa Al-MFI(22)_{meso_ox}.

En lo que respecta a las propiedades texturales se puede observar que todas las zeolitas comerciales presentaron una superficie específica BET de aprox. 400 m²/g y un volumen de microporo de ~0.16 cm³/g, que son valores típicos para la zeolita H-ZSM-5 [72]. Por otra parte, la generación de mesoporos en la zeolita Al-MFI(22) tras el tratamiento básico supuso un incremento significativo en la superficie específica ($S_{\text{BET}} = 374$ y 539 m²/g para las zeolitas Al-MFI(22) y Al-MFI(22)_{meso_ox}, respectivamente) debido fundamentalmente al aumento en el área de mesoporos ($S_{\text{meso}} = 61$ y 316 m²/g para las zeolitas Al-MFI(22) y Al-MFI(22)_{meso_ox}, respectivamente), mientras que el volumen de microporo disminuyó ligeramente de 0.15 a 0.11 cm³/g. Estos resultados están de acuerdo por los reportados en la literatura en lo que respecta a las propiedades texturales de zeolitas MFI sometidas a tratamientos de desilicación en condiciones básicas suaves para generar mesoporosidad en su estructura [72–74].

La acidez de las zeolitas estudiadas determinada mediante espectroscopía FTIR con adsorción de piridina y desorción a 250, 350 y 400 °C se muestra en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Densidad de centros ácidos Brønsted (CAB) y centros ácidos Lewis (CAL) para todas las zeolitas Al-MFI estudiadas.

Zeolita	CAB ($\mu\text{mol/g}$)			CAL ($\mu\text{mol/g}_t$)		
	CAB ₂₅₀	CAB ₃₅₀	CAB ₄₀₀	CAL ₂₅₀	CAL ₃₅₀	CAL ₄₀₀
Al-MFI(10)	464	355	280	56	22	20
Al-MFI(16)	387	323	304	34	32	27
Al-MFI(22)	295	230	169	25	21	18
Al-MFI(22) _{meso_ox}	87	43	27	87	57	54
Al-MFI(31)	152	108	72	10	7	6
Al-MFI(112)	79	50	25	7	4	2

En las zeolitas comerciales, la acidez Brønsted total (CAB₂₅₀) disminuyó de 464 a 79 $\mu\text{mol/g}$ al aumentar la relación Si/Al de 10 a 112, lo que está de acuerdo con el menor contenido de Al en la red cristalina al aumentar la relación Si/Al. La densidad de centros ácidos Lewis también disminuyó al aumentar la relación Si/Al. Estos resultados están de acuerdo con la variación de la proporción de especies de aluminio extrarred observadas por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (^{27}Al MAS NMR). Tal y como se observa en la Figura 4.6, todas las zeolitas exhibieron una banda a 59 ppm correspondiente a aluminio tetraédricamente coordinado (en posiciones de red). Además, para las muestras de menor relación Si/Al se observa también una señal a 0 ppm asignada a especies de aluminio extrarred con coordinación octaédrica [75]. Esta señal disminuye significativamente al aumentar la relación Si/Al en la serie de zeolitas comerciales, lo que explica la disminución de la acidez de Lewis observada.

Por otra parte, se puede observar en la Tabla 4.4 que la acidez Brønsted total de la zeolita mesoporosa fue de 87 $\mu\text{mol/g}$, inferior a la de la zeolita de partida (295 $\mu\text{mol/g}$). La acidez Lewis total de muestra Al-MFI(22)_{meso_ox} fue 87 $\mu\text{mol/g}$, mientras que la zeolita original presentó una acidez Lewis de 25 $\mu\text{mol/g}$. A pesar de que ambas zeolitas presentan la misma relación Si/Al total, la zeolita desilicada contiene una mayor concentración de especies de Al extrarred, tal y como se observa en el espectro de ^{27}Al MAS NMR (Figura 4.6). El tratamiento con ácido oxálico al que se somete la muestra después de la desilicación produce preferentemente la eliminación del aluminio de la superficie externa de la zeolita (provocando una disminución de la acidez Brønsted). Además, el tratamiento de calcinación al que se sometió la zeolita mesoporosa después del tratamiento con ácido oxálico produjo cierta

desaluminización de la red (generando especies de aluminio extrarred) y, en consecuencia, una disminución de la acidez Brønsted y un aumento de la acidez Lewis, lo que explica la variación en propiedades ácidas observadas para la zeolita mesoporosa con respecto a la comercial a partir de la cual se preparó.

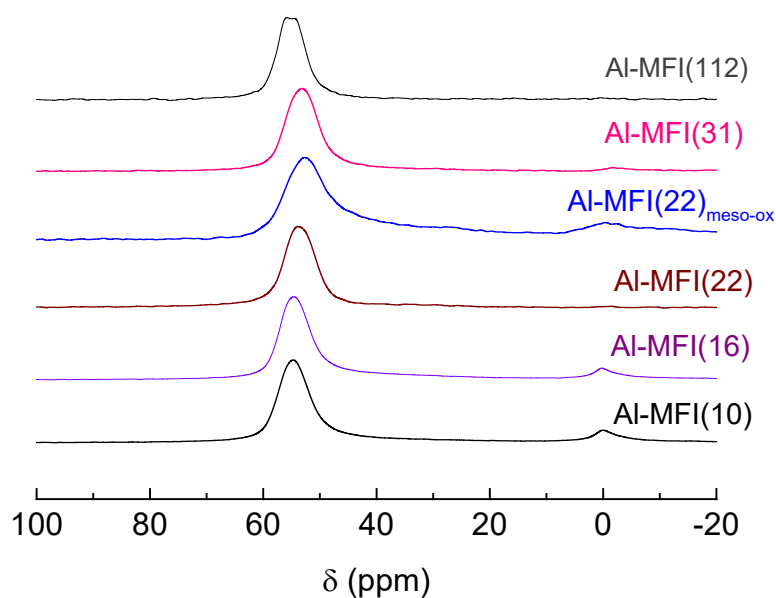


Figura 4.6. Espectros de ^{27}Al MAS NMR para todas las zeolitas Al-MFI estudiadas.

4.2. Resultados catalíticos

4.2.1. Oligomerización de etileno en 2NiS40. Influencia de la temperatura de reacción

Inicialmente se realizó un estudio de la influencia de la temperatura de reacción en el comportamiento catalítico del catalizador 2NiS40. No se apreció desactivación con el tiempo de reacción (TOS: *time on stream*) en las condiciones ensayadas. En la Figura 4.7 se muestra la conversión de etileno en función de la temperatura de reacción para este catalizador, observándose un aumento de la conversión con la temperatura.

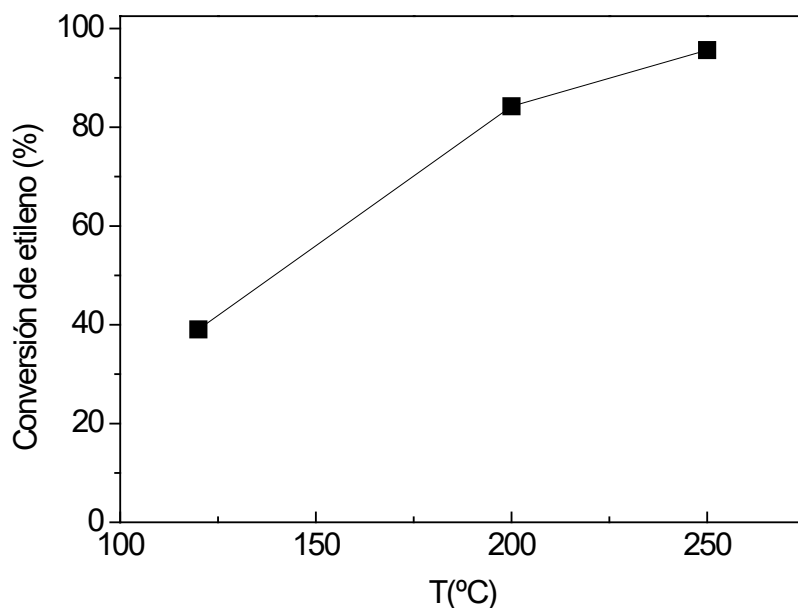


Figura 4.7. Conversión de etileno a diferentes temperaturas de reacción para el catalizador 2NiS40. Condiciones de reacción: T = 120, 200 y 250 °C, P = 20 bar, WHSV = 1 h⁻¹.

En la Figura 4.8 se presenta la distribución de productos de reacción a las diferentes temperaturas estudiadas para el catalizador 2NiS40. En todos los casos se obtuvieron productos fundamentalmente en el rango de C₄-C₁₆, con una elevada selectividad a productos con un número par de átomos de carbono. En la literatura está descrito que, para estos catalizadores Ni-sílice-alúmina a temperaturas de reacción moderadas (120-150 °C), la oligomerización de etileno tiene lugar principalmente en los centros de níquel mediante un mecanismo tipo Cossee-Arlman análogo al reportado para catalizadores homogéneos que da lugar fundamentalmente a oligómeros C₄₊ con una distribución estadística tipo Schulz-Flory (C₄ > C₆ > C₈ > C₁₀) [33,76].

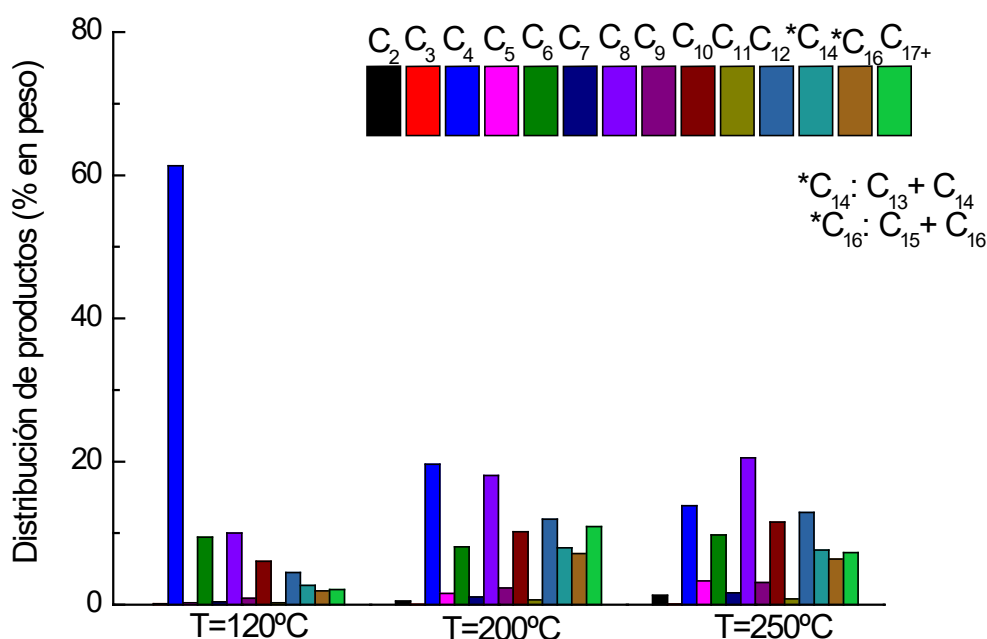


Figura 4.8. Distribución de productos por número de átomos de carbono para el catalizador 2NiS40 a diferentes temperaturas de reacción (120, 200 y 250 °C).

Como se observa en la Figura 4.8, a una temperatura de reacción de 120 °C se obtuvo, para el catalizador 2NiS40, una distribución de productos tipo Schulz-Flory con una elevada selectividad (61%) a olefinas C₄ (productos de dimerización del etileno).

Al aumentar la temperatura a 200 y 250 °C se observó un aumento de la conversión (84% y 96%, respectivamente) acompañado de un cambio drástico en la distribución de productos. Así, en la Figura 4.8 se aprecia una disminución de la selectividad a la fracción C₄ y un aumento de los productos en el rango C₈-C₁₂ (distribución de productos anti-Schulz-Flory). A pesar de la baja densidad de centros ácidos Brønsted en el catalizador 2NiS40 (Tabla 4.2) podría producirse una contribución de dichos centros ácidos en la oligomerización de olefinas C₄₊ al aumentar la temperatura de reacción mediante un mecanismo de catálisis ácida, dando lugar a la formación de oligómeros de mayor peso molecular.

A partir de la distribución de productos mostrada en la Figura 4.8 y de la conversión de etileno (Figura 4.7), se calculó el rendimiento a hidrocarburos en el rango del jet fuel (C₈-C₁₆), obteniéndose valores de 10, 49 y 60 % en peso para las temperaturas de 120, 200 y 250 °C, respectivamente.

Para conocer la composición del jet fuel obtenido se llevó a cabo el análisis de los productos de reacción por cromatografía gaseosa bidimensional (GCxGC) (ver procedimiento experimental), que permitió identificar y cuantificar los siguientes grupos dentro de la fracción jet fuel: parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos. En la Figura 4.9 se muestran los porcentajes obtenidos de cada uno de estos grupos dentro de la fracción jet fuel (C₈-C₁₆) para el catalizador 2NiS40 a la temperatura de 250 °C, que es a la que se obtuvo el máximo rendimiento a jet fuel.

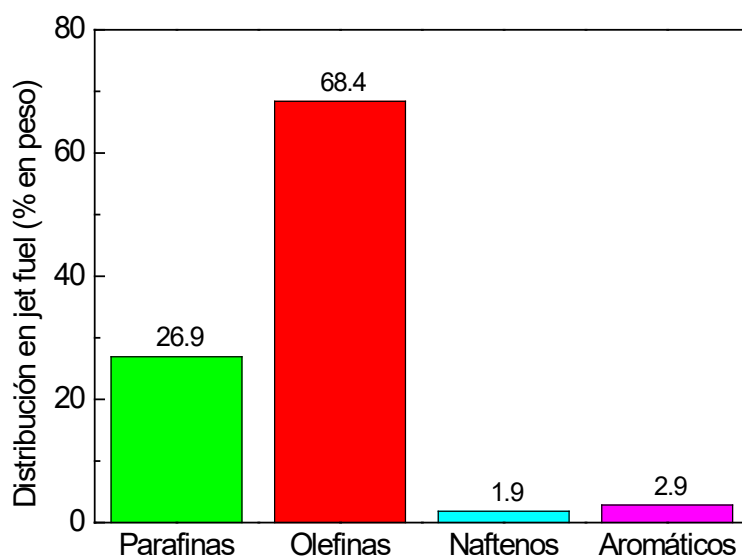


Figura 4.9. Distribución de productos en la fracción de jet fuel para el catalizador 2NiS40. Condiciones de reacción: T = 250 °C, P = 20 bar, WHSV = 1 h⁻¹.

Esta composición está lejos de la demandada para este tipo de combustible, fundamentalmente en lo que respecta al contenido en aromáticos (8-25%). Sin embargo, la elevada conversión de etileno (96%) y rendimiento a jet fuel obtenidos (60% en peso) con el catalizador 2NiS40 a 250 °C lo convierte en un candidato adecuado para el diseño de catalizadores tándem tras su integración con la zeolita H-ZSM-5. Además, como se comentó en la introducción, a la temperatura de 250 °C los centros ácidos de la zeolita pueden llevar a cabo otras reacciones además de oligomerización, como son craqueo, isomerización, transferencia de hidrógeno y aromatización. Por todo esto, los estudios preliminares que se describen a continuación en los apartados 4.2.2 y 4.2.3 se llevaron a cabo a una temperatura de reacción de 250 °C.

4.2.2. Oligomerización de etileno en zeolita Al-MFI(22)

Para llevar a cabo el estudio del comportamiento catalítico del componente zeolítico en ausencia del catalizador 2NiS40 se eligió la zeolita comercial Al-MFI(22). En la Figura 4.10 se muestra la conversión de etileno obtenida en función del tiempo de reacción (TOS, h) para esta zeolita.

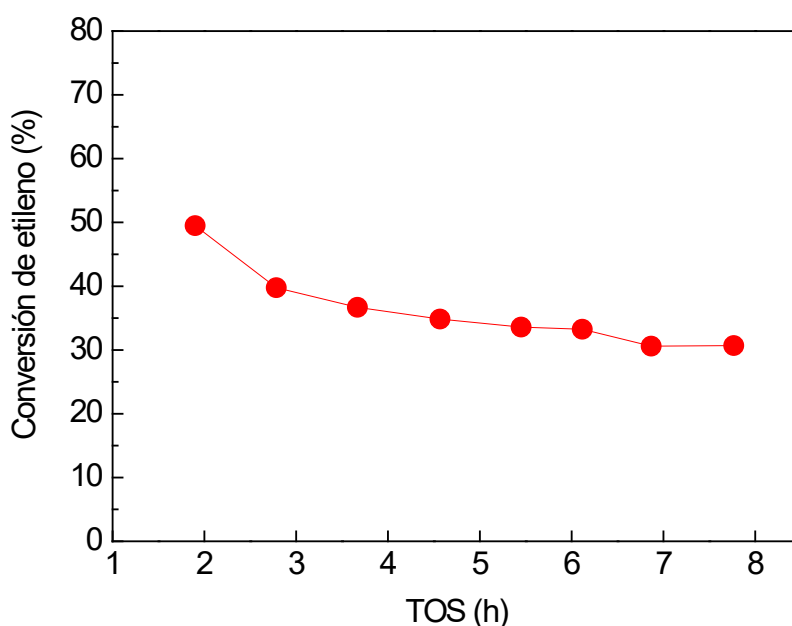


Figura 4.10. Conversión de etileno en función del tiempo de reacción (TOS) para el catalizador Al-MFI(22). Condiciones de reacción: T = 250 °C, P = 20 bar, WHSV = 1 h⁻¹.

Se observó cierta desactivación para el catalizador ácido monofuncional basado en zeolita Al-MFI(22), alcanzándose una conversión de etileno del 31 % después de 8 horas de reacción. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura para la conversión de olefinas ligeras en zeolita H-ZSM-5, donde se observa una disminución de la actividad catalítica con el tiempo de reacción debido a la formación de oligómeros pesados que bloquean los canales de la zeolita y producen desactivación por formación de depósitos carbonosos [72,77].

En la Figura 4.11 se muestra la distribución de productos de reacción obtenida para el catalizador zeolítico después de 8 horas de reacción.

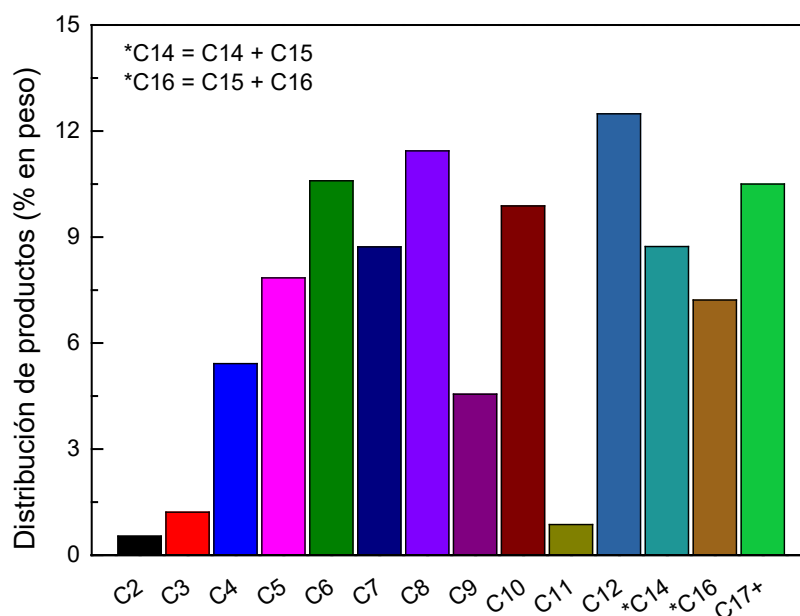


Figura 4.11. Distribución de productos agrupados por número de átomos de carbono para el catalizador Al-MFI(22). Condiciones de reacción: T = 250 °C, P = 20 bar, WHSV = 1 h⁻¹.

La distribución de productos resultó diferente a la obtenida con el catalizador 2NiS40 en las mismas condiciones de reacción (Figura 4.8). Cuando se lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador ácido monofuncional se observa un aumento de los productos con un número impar de átomos de carbono (C₃, C₅, C₇) y una disminución de las fracciones con número par de átomos de carbono (fundamentalmente C₄ y C₈). Estos resultados indican que en los centros ácidos de la zeolita se favorecen las reacciones consecutivas de craqueo de los oligómeros formados a partir de etileno:

A partir de la distribución de productos (Figura 4.11) y de la conversión de etileno (Figura 4.10), se determinó un rendimiento a jet fuel de 16.9% en peso para el catalizador Al-MFI(22). De acuerdo al análisis GCxGC de los productos líquidos, la fracción C₈-C₁₆ obtenida contiene un 41.9% de parafinas, un 50.1% de olefinas, un 4.5% de naftenos y un 3.5% de aromáticos. Esta baja concentración de aromáticos en la fracción jet fuel junto con la baja conversión obtenida después de aproximadamente 8 horas de reacción (31%) y el bajo rendimiento a la fracción deseada (16.9% en peso) descarta definitivamente la utilización de esta zeolita sin ser acoplada a un catalizador 2NiS40 para la conversión de etileno en combustible de aviación.

4.2.3. Integración de los componentes en el catalizador *tándem* 2NiS40+Al-MFI(22)

Tal y como se describió en la parte experimental, se llevó a cabo un estudio preliminar de la influencia de la distancia entre los centros metálicos (níquel en el catalizador 2NiS40) y los centros ácidos (H^+ , en la zeolita Al-MFI(22)), ensayando diferentes disposiciones de los mismos en el lecho catalítico (ver parte experimental).

En la Figura 4.12 se muestra la conversión de etileno en función del tiempo de reacción (TOS) para los catalizadores 2NiS40+Al-MFI(22), 2NiS40//Al-MFI(22) y 2NiS40Al-MFI(22). Los catalizadores *tándem* no sufrieron desactivación con el tiempo de reacción (en el rango de tiempo estudiado) y mostraron una elevada actividad catalítica (conversión de etileno de 99%).

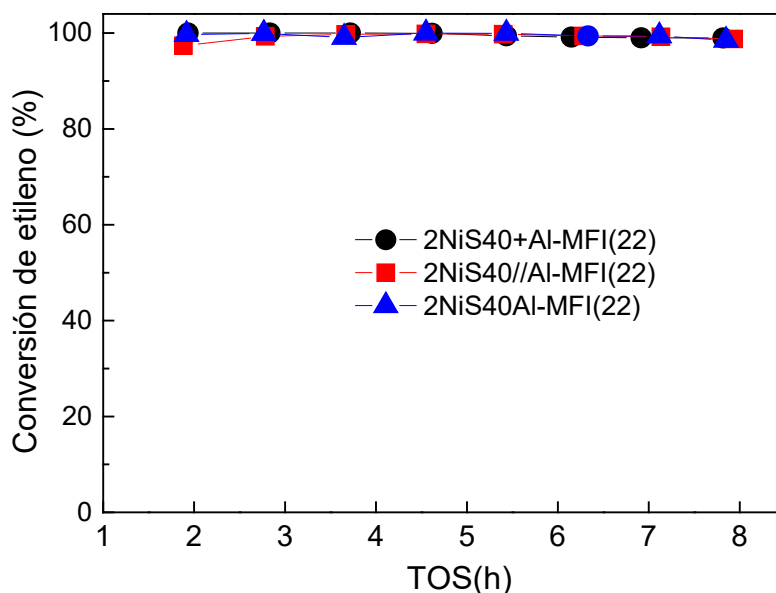


Figura 4.12. Conversión de etileno en función del tiempo de reacción (TOS) para los distintos catalizadores *tándem*. Condiciones de reacción: $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 1\text{ h}^{-1}$.

La distribución de productos de reacción presentada en la Figura 4.13 muestra claramente que la incorporación de zeolita en el catalizador *tándem* produce un aumento considerable de la selectividad a hidrocarburos pesados (C_{17+}) en comparación con los resultados obtenidos con el catalizador 2NiS40 con una densidad y fortaleza de centros ácidos Brønsted muy inferior a los de la zeolita (Figura 4.8).

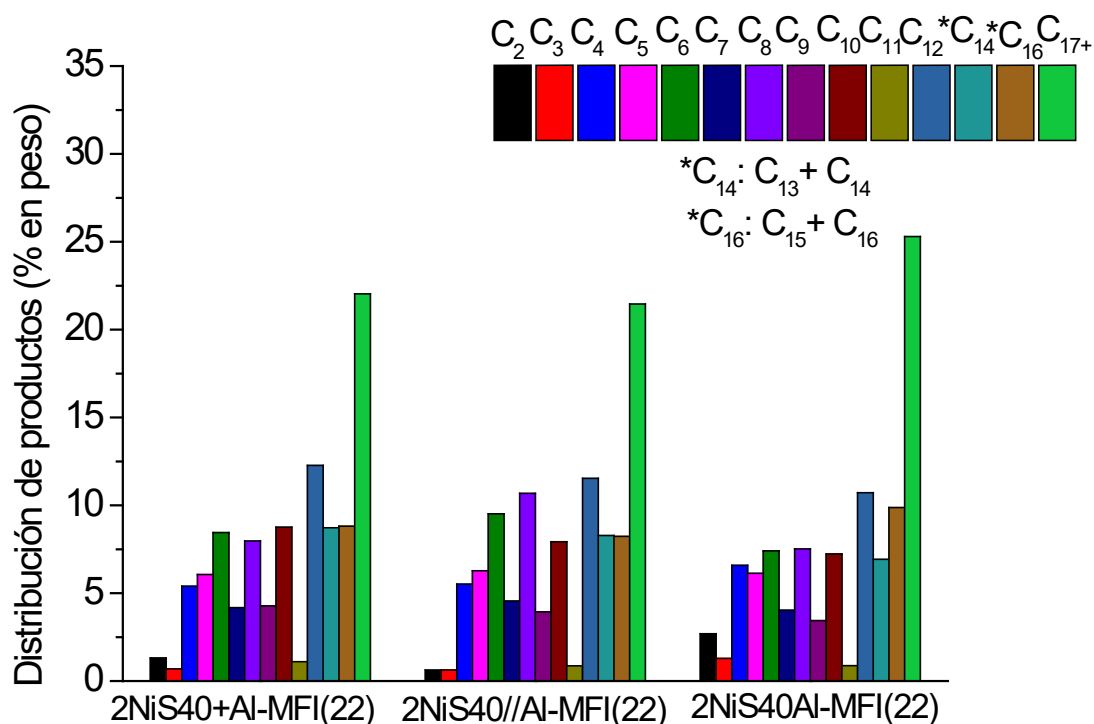


Figura 4.13. Distribución de productos agrupados por número de átomos de carbono para los catalizadores tándem estudiados. Condiciones de reacción: T = 250 °C, P = 20 bar, WHSV = 1 h⁻¹.

La selectividad a productos C₁₇₊ fue de 21, 22, y 25 % en peso para los catalizadores 2NiS40+Al-MFI(22), 2NiS40//Al-MFI(22) y 2NiS40Al-MFI(22), respectivamente. Estos valores son superiores al obtenido para el catalizador 2NiS40 (7%), lo que indica que la presencia de centros ácidos Brønsted fuertes de la zeolita en el catalizador tándem favorece la formación de hidrocarburos más pesados (C₁₇₊), por encima del rango correspondiente al jet fuel (C₈-C₁₆), en las condiciones de reacción estudiadas.

El rendimiento a hidrocarburos en el rango del jet fuel obtenido para los diferentes catalizadores tándem estudiados se muestra en la Figura 4.14.

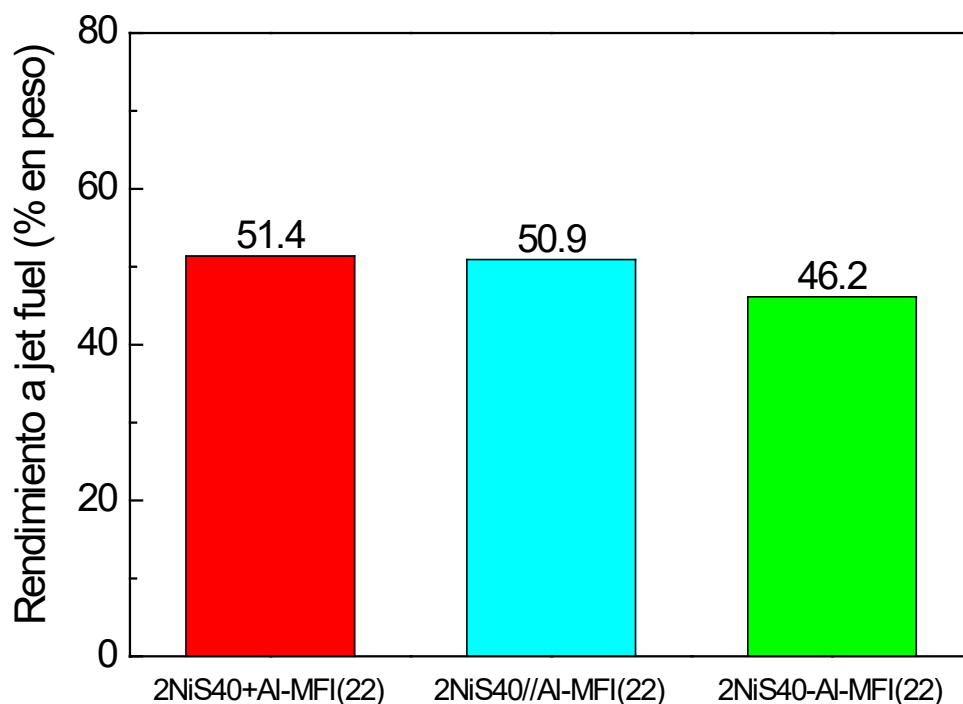


Figura 4.14. Rendimiento a jet fuel para los distintos catalizadores tándem estudiados. Condiciones de reacción: $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 1\text{ h}^{-1}$.

Entre las tres configuraciones estudiadas, la preparada mediante mezcla física de los catalizadores 2NiS40 y Al-MFI(22) antes de ser prensados y pastillados (2NiS40-Al-MFI(22)) es la que dio lugar a un menor rendimiento a la fracción de jet fuel. Probablemente, la mayor proximidad de los centros de Ni^{2+} del catalizador 2NiS40 con los centros ácidos de la zeolita Al-MFI(22) en este catalizador tándem favorece las reacciones consecutivas de los oligómeros formados a partir del etileno en los centros de Ni, promoviendo el crecimiento de las cadenas de oligómeros antes de abandonar la estructura de la zeolita, lo que disminuye ligeramente el rendimiento a la fracción de jet fuel con respecto a los otros catalizadores tándem estudiados. Por otra parte, no se observaron diferencias significativas entre el catalizador preparado por mezcla física de pellets independientes (2NiS40+Al-MFI(22)) y la configuración de doble lecho (2NiS40//Al-MFI(22)).

La distribución de productos dentro de la fracción jet fuel obtenida para las diferentes configuraciones del catalizador tándem se muestran en la Figura 4.15.

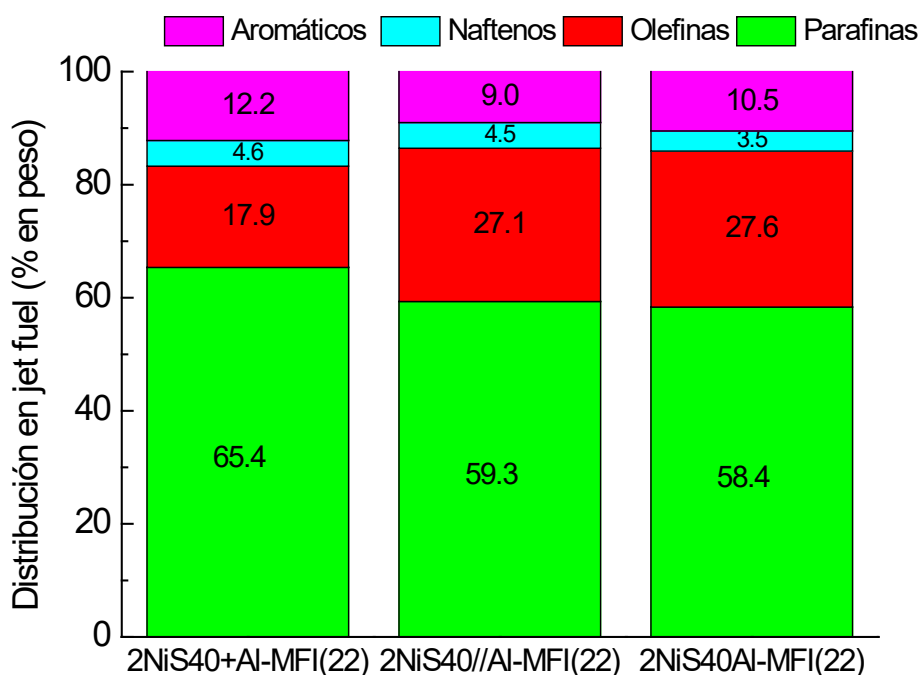


Figura 4.15. Distribución de productos en jet fuel (% en peso) para los catalizadores 2NiS40+Al-MFI(22), 2NiS40//Al-MFI(22) y 2NiS40Al-MFI(22). Condiciones de reacción: T = 250 °C, P = 20 bar, WHSV = 1 h⁻¹.

Los resultados de la figura muestran un contenido en aromáticos de entre el 9.0 y 12.2 % en peso en la fracción jet fuel para estos catalizadores tándem, obteniéndose el mayor valor para el preparado por mezcla física de los componentes previamente peletizados. Estos resultados indican claramente que la incorporación de la zeolita H-ZSM-5 al catalizador de oligomerización de etileno 2NiS40 permite aumentar significativamente el contenido de aromáticos dentro de la fracción deseada, situándolo en el rango demandado para este combustible. Según las especificaciones reportadas en la literatura, el biojet (C₈-C₁₆) debe tener una composición ideal de 70% de parafinas, 8-25% de aromáticos y 5% de olefina [5,78]. Las olefinas obtenidas con los catalizadores tándem podrían ser convertidas en parafinas mediante una sencilla etapa final de hidrogenación, por lo que sería posible alcanzar fácilmente la concentración en parafinas y olefinas demandas para este combustible.

A partir de los resultados presentados en este apartado se concluye que la configuración en la que el catalizador tándem se prepara mediante mezcla física de los pellets de los catalizadores 2NiS40 y Al-MFI(22) previamente pastillados y tamizados por separado es la más adecuada para maximizar el rendimiento a jet fuel y ajustar el contenido de parafinas y aromáticos en esta fracción. Los estudios posteriores de optimización de las propiedades físico-químicas de

la zeolita que maximicen el rendimiento a jet fuel de composición adecuada para poder ser utilizado como combustible en el transporte aéreo se llevaron a cabo utilizando dicha configuración del catalizador tándem.

Según los datos reportados en la literatura, la reacción de aromatización de olefinas ligeras en zeolitas se ve favorecida a elevadas temperaturas, de entre 300 y 400 °C [49,60]. Por ello, antes de proceder a la optimización de las propiedades físico-químicas de la zeolita ZSM-5, se decidió hacer un estudio preliminar del comportamiento del catalizador tándem 2NiS40+Al-MFI(22) a una temperatura de reacción de 300 °C.

La conversión de etileno obtenida a esta temperatura permaneció constante al 99% en todo el rango de tiempos de reacción estudiado.

En la Figura 4.16 se muestra la distribución de productos de reacción obtenida para el catalizador 2NiS40+Al-MFI(22) a 250 y 300 °C. El incremento de temperatura favorece las reacciones de craqueo de los productos pesados a hidrocarburos ligeros en los centros ácidos de la zeolita. La selectividad a productos en la fracción jet fuel (C₈-C₁₆) disminuyó del 52% al 39% en peso al aumentar la temperatura de 250 a 300 °C, observándose al mismo tiempo una disminución de productos pesados (C₁₇₊) y un aumento de la selectividad a gases (C₂-C₄).

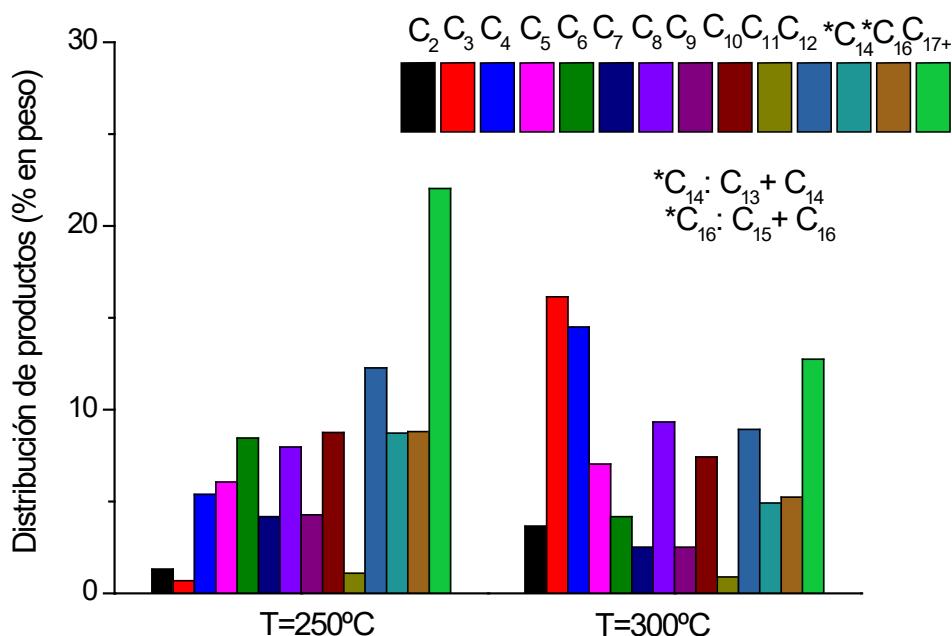


Figura 4.16. Distribución de productos agrupados por número de átomos de carbono para el catalizador tándem 2NiS40+Al-MFI(22) a las temperaturas de reacción de 250 °C y 300 °C.

En la Tabla 4.5 se muestra la distribución de productos dentro de la fracción jet fuel obtenida con el catalizador 2NiS40+Al-MFI(22) a 250 y 300 °C. Como se puede observar, el % de aromáticos aumentó significativamente al aumentar la temperatura. Sin embargo, a 300 °C el % de aromáticos obtenido (46.7%) es superior al establecido por la norma ASTM D7566 para este combustible (8-25%).

Tabla 4.5. Distribución de productos en el jet fuel (% en peso) por tipos de hidrocarburo para el catalizador 2NiS40+Al-MFI(22) a las temperaturas de 250 y 300 °C.

T (°C)	Parafinas	Olefinas	Naftenos	Aromáticos
250	65.4	17.9	4.6	12.2
300	31.6	17.9	3.7	46.7

A partir de estos resultados se decidió que el estudio de la influencia de las propiedades físico-químicas de la zeolita ZSM-5 utilizada en el catalizador tándem se llevaría a cabo a una temperatura de 250 °C.

4.2.4. Influencia de las propiedades físico químicas y texturales de la zeolita en el comportamiento catalítico del catalizador tándem 2NiS40+Al-MFI(x)

En la Tabla 4.6 se muestra la conversión de etileno obtenida para los catalizadores 2NiS40+Al-MFI preparados con las zeolitas Al-MFI de distintas características.

Tabla 4.6. Conversión de etileno en estado estacionario para los catalizadores tándem 2NiS40+Al-MFI(x) estudiados. Condiciones de reacción: T = 250 °C, P = 20 bar, WHSV = 1 h⁻¹.

Catalizador	Conversión de etileno (%)
2NiS40+Al-MFI(10)	98
2NiS40+Al-MFI(16)	100
2NiS40+Al-MFI(22)	99
2NiS40+Al-MFI(31)	99
2NiS40+Al-MFI(112)	94
2NiS40+Al-MFI(22) _{meso_ox}	99

No se observó desactivación con el tiempo de reacción para ninguno de los catalizadores tándem estudiados. Como se puede apreciar en la Tabla 4.6, la conversión de etileno fue muy elevada en todos los casos ($\geq 94\%$).

En la Figura 4.17 se muestra el rendimiento a las diferentes fracciones (% en peso) en función de la densidad de centros ácidos Brønsted totales de las zeolitas comerciales (CAB_{250} , $\mu\text{mol/g}$), lo que nos permite estudiar el comportamiento catalítico en función de las propiedades ácidas de la zeolita en el catalizador $2\text{NiS40+Al-MFI}(x)$.

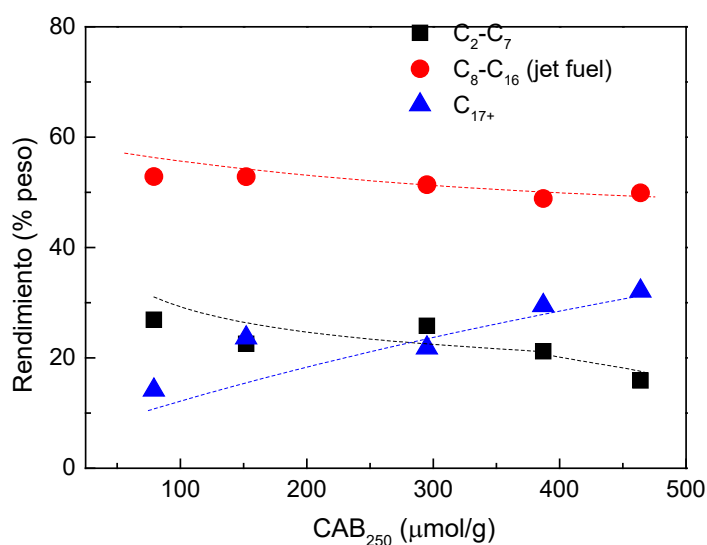


Figura 4.17. Rendimiento a los diferentes productos de reacción agrupados por fracciones para los catalizadores tándem de las zeolitas comerciales estudiadas en función de la densidad total de centros ácidos Brønsted (CAB_{250}). Condiciones de reacción: $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $WHSV = 1\text{ h}^{-1}$.

En todos los casos la fracción predominante fue la de jet fuel (rendimiento a C_8-C_{16} en el rango de 49-58 % en peso). Por otra parte, la formación de productos pesados (C_{17+}) aumentó con la concentración de centros ácidos Brønsted totales de la zeolita, mientras que se observó la tendencia contraria para los productos ligeros C_2-C_7 . El rendimiento a jet fuel (C_8-C_{16}), sin embargo, experimentó una ligera disminución con la concentración de centros ácidos Brønsted totales de la zeolita. Está ampliamente aceptado en la literatura que las reacciones de oligomerización de olefinas en una zeolita tienen lugar fundamentalmente en los centros ácidos Brønsted de la misma [72,79]. Los datos obtenidos para los catalizadores tándem en este estudio indican que las reacciones consecutivas de crecimiento de cadena de los oligómeros

formados inicialmente en los centros de Ni del catalizador 2NiS40 aumenta al aumentar la densidad de centros ácidos Brønsted de la zeolita, lo que da lugar a un mayor rendimiento a oligómeros de mayor número de átomos de carbono en detrimento del rendimiento a las fracciones más ligeras, especialmente C₂-C₇. La formación de estos productos más pesados debe ser evitada para maximizar la formación de productos en el rango del jet fuel (C₈-C₁₆), por lo que de este estudio se concluye que la zeolita seleccionada para su integración con el catalizador de oligomerización de etileno 2NiS40 debe tener una acidez Brønsted moderada.

En este punto resulta interesante estudiar si el tamaño de cristal de la zeolita influye significativamente en el comportamiento catalítico observado. Los datos de tamaño medio de cristal proporcionados por los fabricantes indican que las zeolitas comerciales estudiadas comprenden un amplio rango de tamaños de cristal (desde 160 hasta 1500 nm, Tabla 4.3).

El efecto del tamaño de cristal de la zeolita en la oligomerización de olefinas de cadena corta ha sido estudiado en la literatura. Así, por ejemplo, Corma y col. [72] reportaron un aumento de la actividad inicial y la estabilidad de la zeolita ZSM-5 en la conversión de propileno (T = 200 °C, P = 40 bar, WHSV = 5.8 h⁻¹) al disminuir el tamaño de cristal de la zeolita, obteniéndose una elevada selectividad a productos en el rango del diésel. Los autores argumentan que en las zeolitas de menor tamaño de cristal se reduce la distancia del camino de difusión de los oligómeros formados, lo que permite que estos productos salgan de los microporos de la zeolita antes de que se produzca la formación de oligómeros más pesados y voluminosos que bloquean los canales de la zeolita y producen su desactivación por formación de depósitos carbonosos. Los mismos autores reportaron que para zeolitas con tamaño de partícula por debajo de un valor crítico (< 200 nm), la acidez de la zeolita se convierte en el factor determinante en la conversión de propileno.

Los catalizadores estudiados en este trabajo están formados por la combinación de un catalizador de níquel (2NiS40) y una zeolita ZSM-5. A pesar de que las zeolitas comerciales ensayadas presentan diferentes tamaños de cristal, no encontramos una clara relación entre dicho tamaño y la distribución de los productos de reacción. Para la serie de zeolitas comerciales estudiadas, la acidez Brønsted parece ser el factor determinante en la distribución de productos obtenida, maximizándose el rendimiento a la fracción deseada (C₈-C₁₆) en zeolitas con una densidad de centros ácidos Brønsted media-baja. No obstante, es importante señalar que el menor rendimiento a productos C₁₇₊ se obtuvo cuando se utilizó la zeolita comercial de elevada relación Si/Al (Al-MFI(112)), que es precisamente la que presenta un mayor tamaño

medio de cristal (~1500 nm). Esto sugiere (como cabe esperar en una zeolita de poro medio con una estructura como la de la ZSM-5), que la formación de productos voluminosos C_{17+} se favorece en los centros ácidos sobre la superficie externa (que es menor cuanto mayor es el tamaño de cristal). El bajo rendimiento a C_{17+} observado con el catalizador 2NiS40+Al-MFI(112) es debido, probablemente, a una combinación de dos propiedades de la zeolita: moderada densidad de centros ácidos Brønsted (relación Si/Al=112) y baja concentración de centros ácidos en la superficie externa.

Por otra parte, la preparación de una zeolita mediante desilicación de una zeolita comercial y su posterior tratamiento con ácido oxálico (que desaluminiza selectivamente la superficie externa se la zeolita ZSM-5 [72] permitió obtener una zeolita mesoporosa de moderada densidad de centros ácidos Brønsted y baja concentración de centros ácidos en la superficie externa.

Por tanto, la comparación de los resultados catalíticos obtenidos en la conversión de etileno en los catalizadores 2NiS40+Al-MFI(112) y 2NiS40+Al-MFI(22)_{meso_ox} nos permitió estudiar el efecto de las propiedades texturales en el comportamiento del catalizador tándem, ya que ambas zeolitas poseen una densidad de centros ácidos Brønsted similar (Tabla 4.4). En la Figura 4.18 se muestra el rendimiento a las diferentes fracciones de productos obtenidos con ambos catalizadores.

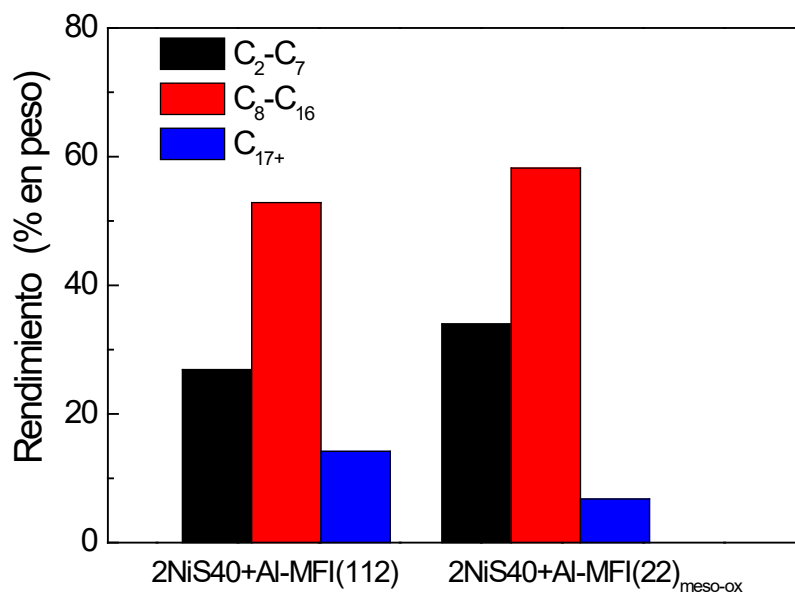


Figura 4.18. Rendimiento a los diferentes productos de reacción (% en peso) agrupados por fracciones para los catalizadores 2NiS40+Al-MFI(112) y 2NiS40+Al-MFI(22)_{meso_ox}. Condiciones de reacción: T = 250 °C, P = 20 bar, WHSV = 1 h⁻¹.

En la figura se aprecia que el catalizador basado en la zeolita mesoporosa dio lugar a un menor rendimiento a productos C₁₇₊ en favor de las fracciones más ligeras (incluida la de jet fuel). Por tanto, la presencia de mesoporos en los cristales de la zeolita Al-MFI(22)_{meso_ox} (Figura 4.7) parece favorecer la rápida difusión de los productos C₂-C₇ y C₈-C₁₆ formados, limitando las reacciones consecutivas que favorecen la formación de productos de mayor peso molecular.

A la vista de estos resultados se puede concluir que la combinación de una acidez Brønsted total moderada y una baja concentración de centros ácidos en la superficie externa, que limiten el rendimiento a productos pesados, con una elevada mesoporosidad que favorezca la difusión de los hidrocarburos formados, son parámetros clave de la zeolita que permiten maximizar el rendimiento a la fracción jet fuel en la conversión de etileno en catalizadores tándem 2NiS40+Al-MFI en las condiciones de reacción estudiadas.

Por otra parte, el objetivo de este trabajo no es solo diseñar un catalizador de elevada selectividad a la fracción de jet fuel en la oligomerización de etileno, sino que dicha fracción tenga la composición adecuada para poder ser utilizada como combustible de aviación alternativo al derivado del petróleo. Tal como se describe en el apartado 3.5.2, la hidrogenación de una parte de los productos líquidos obtenidos en la reacción permitió determinar el grado de ramificación de los hidrocarburos alifáticos no cíclicos en la fracción C₈ (tomada como

representativa del jet fuel). Para todos los catalizadores tándem estudiados en este trabajo, el porcentaje de parafinas ramificadas en la fracción C₈ después de la hidrogenación fue $\geq 98\%$, lo que indica que el grado de ramificación de los hidrocarburos obtenidos en la fracción jet fuel permitirá en todos los casos cumplir con las especificaciones requeridas para este combustible en lo que respecta al punto de congelación (-47°C).

Finalmente, el porcentaje de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos en la fracción C₈-C₁₆ obtenida con todos los catalizadores tándem 2NiS40+Al-MFI(x) estudiados se muestra en la Figura 4.19.

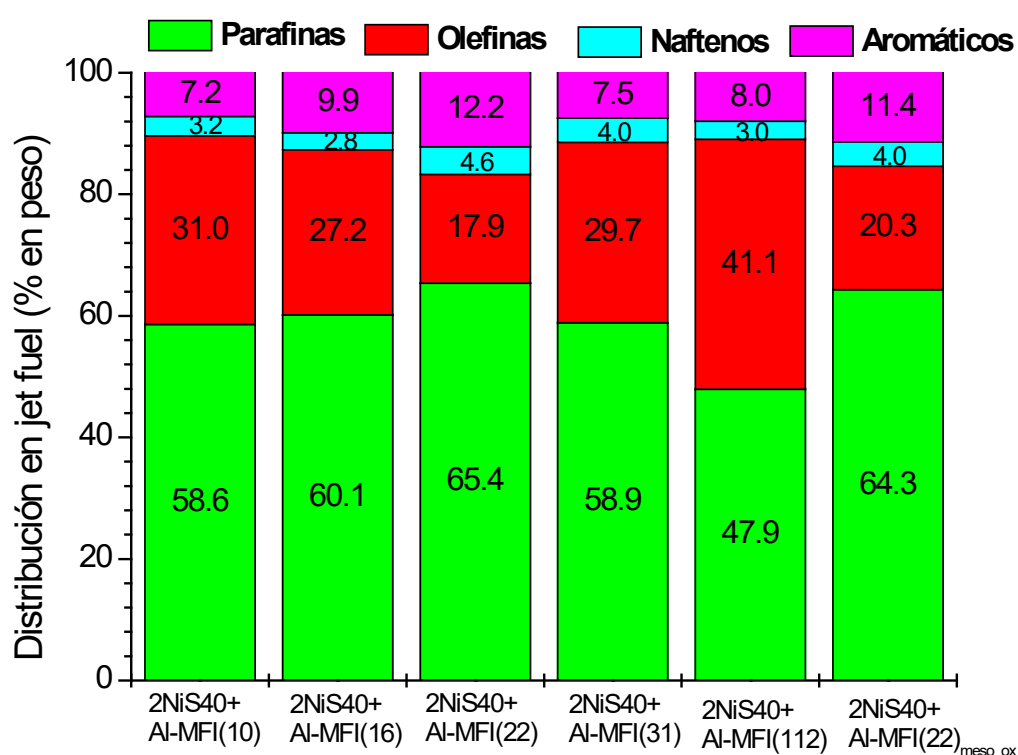


Figura 4.19. Distribución de productos en el jet fuel (% en peso) obtenido para los catalizadores 2NiS40+Al-MFI(x). Condiciones de reacción: T = 250 °C, P = 20 bar, WHSV = 1 h⁻¹.

El porcentaje de parafinas obtenido fue elevado en todos los casos (entre 48 y 65 %). Además, se obtuvo un porcentaje de olefinas de entre 18 y 41 %. Como se ha comentado anteriormente, estas olefinas podrían ser convertidas en parafinas mediante un sencillo paso de hidrogenación, por lo que sería posible alcanzar fácilmente la concentración en parafinas y olefinas demandas para este combustible (aproximadamente 70% y 5% en parafinas y olefinas, respectivamente).

Por otra parte, el mayor porcentaje en aromáticos se obtuvo con los catalizadores 2NiS40+Al-MFI(22) (12.2%) y 2NiS40+AlMFI(22)_{meso_ox} (11.4%), estando ambos valores dentro de las especificaciones establecidas para el jet fuel.

Por último, la correlación mostrada en la Figura 4.20 sugiere que la formación de aromáticos está favorecida en zeolitas de menor tamaño de cristal, aunque hay que tener en cuenta que otros parámetros como la acidez y la presencia de mesoporosidad intracristalina en la zeolita podrían influir también en el rendimiento a aromáticos en la fracción C₈-C₁₆.

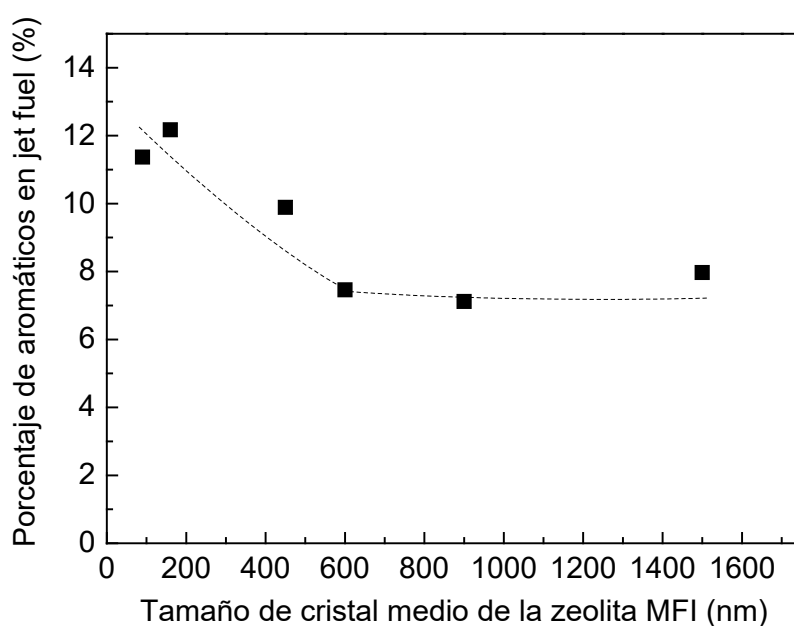


Figura 4.20. Porcentaje de aromáticos en el jet fuel en función del tamaño de cristal de zeolita Al-MFI utilizada en el catalizador tándem.

De todo lo expuesto en este apartado podemos determinar los mejores resultados catalíticos en la conversión de etileno en las condiciones de reacción estudiadas se obtuvieron cuando el catalizador 2NiS40 se combina con una zeolita ZSM-5 mesoporosa obtenida por desilicación en medio básico de una zeolita comercial y posterior tratamiento con ácido oxálico. Con este catalizador 2NiS40+Al-MFI(22)_{meso_ox} se obtuvo una conversión de etileno del 99% en estado estacionario, con un rendimiento a la fracción jet fuel del 58% en peso, un porcentaje de aromáticos del 11% en dicha fracción y un elevado grado de ramificación en los compuestos alifáticos (>98%). Estos resultados lo convierten en un catalizador prometedor para la conversión de bioetileno (procedente del bioetanol obtenido en la conversión de biomasa) a biocombustible de aviación.

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente TFM se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1- La utilización de un catalizador tándem para la oligomerización de etileno en que se integra un catalizador Ni-SiO₂-Al₂O₃ con una zeolita H-ZSM5 permite la formación de hidrocarburos en el rango del jet fuel con alto grado de ramificación y contenido en aromáticos apropiado para este combustible.
- 2- La configuración más adecuada para maximizar el rendimiento a jet fuel y ajustar el contenido de parafinas y aromáticos en esta fracción es aquella en la que el catalizador tándem se prepara mediante mezcla física de los pellets de los componentes 2NiS40 y ZSM-5 previamente pastillados y tamizados por separado.
- 3- En las condiciones de reacción ensayadas en el presente TFM (presión total de 20 bar y velocidad espacial de 1 h⁻¹) la temperatura óptima de reacción es de 250 °C, ya que a mayores temperaturas (300 °C) el contenido en aromáticos en la fracción jet fuel es superior al establecido para este combustible.
- 4- Los parámetros clave de la zeolita ZSM-5 utilizada en el catalizador tándem para maximizar el rendimiento a la fracción jet fuel son: i) una acidez Brønsted moderada, ii) una baja concentración de centros ácidos en la superficie externa (para limitar la formación de productos pesados), y iii) una elevada mesoporosidad intracristalina (para favorecer la difusión los hidrocarburos producidos).
- 5- La combinación del catalizador 2NiS40 con una zeolita ZSM-5 mesoporosa obtenida por desilicación en medio básico de una zeolita comercial y posterior tratamiento con ácido oxálico da lugar a un catalizador que presenta elevada conversión de etileno y elevado rendimiento a jet fuel de composición ajustada a la requerida para este combustible, por lo que se trata de un catalizador prometedor para la conversión de bioetileno (obtenido del bioetanol producido en la conversión de biomasa) en biocombustible de aviación.

Propuesta de continuación de trabajo.

A la vista de los resultados obtenidos en este TFM, se proponen las siguientes investigaciones para avanzar en el desarrollo de catalizadores tándem para convertir bioetileno en biocombustibles de aviación:

- 1- Puesto que la concentración de centros ácidos Brønsted en la superficie externa de la zeolita ZSM-5 parece afectar a la formación de productos pesados en la reacción estudiada, se propone ampliar el estudio de caracterización del componente zeolítico del catalizador tándem mediante técnicas de espectroscopía FTIR de 2,6-di-terbutilpirina (para determinar los centros ácidos en la superficie externa) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para evaluar la relación Si/Al superficial.
- 2- Optimizar la relación másica entre los componentes (2NiS40, zeolita H-ZSM-5) del catalizador tándem.
- 3- Optimizar las condiciones de reacción (velocidad espacial, presión y temperatura) para el catalizador tándem más prometedor.
- 4- Estudiar la estabilidad de los mejores catalizadores realizando experimentos de al menos 40-50 horas de reacción en los que se determine la evolución de la conversión de etileno, el rendimiento a la fracción deseada (C₈-C₁₆) y de la composición de dicha fracción.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Organization of the Petroleum Exporting Countries. World Oil Outlook 2040, 2022. www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO_2019.pdf (2019).
- [2] C. Gutiérrez-Antonio, F.I. Gómez-Castro, J.A. de Lira-Flores, S. Hernández, A review on the production processes of renewable jet fuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 709-729.
- [3] Impact of Alternative Jet Fuel and Fuel Blends on Non-Metallic Materials Used in Commercial Aircraft Fuel Systems CLEEN. *Project Final Report-Submitted by The Boeing Company, 2011.*
- [4] A. Benavides, P. Benjumea, F.B. Cortés, M.A. Ruiz, Chemical composition and low-temperature fluidity properties of jet fuels, *Processes* 9 (2021) 1184-1197.
- [5] L.M. Shafer, R.C. Striebich, J. Gomach, T. Edwards, Chemical Class Composition of Commercial Jet Fuels and Other Specialty Kerosene Fuels, 2006.
- [6] M Bernabei, R. Reda, R. Galiero, G. Bocchinfuso, Determination of total and polycyclic aromatic hydrocarbons in aviation jet fuel, *Journal of Chromatography A* 985 (2003) 197-203.
- [7] R.M. El-Maghraby, A study on bio-diesel and jet fuel blending for the production of renewable aviation fuel, *Materials Science Forum* 1008 (2020) 231-244.
- [8] G. Hemighaus, T. Boval, J. Bacha, F. Barnes, M. Franklin, L. Gibbs, J. Morris, Aviation fuels technical review. Chevron Corporation, 2006.
- [9] S. Blakey, L. Rye, C.W. Wilson, Aviation gas turbine alternative fuels: a review, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011) 2863-2885.
- [10] G. Bisignani, A global approach to reducing aviation emissions, International Air Transport Association (IATA), Switzerland. (2009).
- [11] A. Iakovlieva, O. Vovk, S. Boichenko, K. Lejda, H. Kuszewski, Physical-chemical properties of jet fuel blends with components derived from rapeseed oil, *Chemistry & Chemical Technology* 10 (2016) 484-492.
- [12] J. Yang, Z. Xin, Q. (Sophia) He, K. Corscadden, H. Niu, An overview on performance characteristics of bio-jet fuels, *Fuel* 237 (2019) 916-936.
- [13] S.K. Maity, Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015) 1427-1445.
- [14] BP-23-Aviation-Biofuels, (2017).
- [15] G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corma, Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Applied Catalysis A: General* 329 (2007) 120-129.

- [16] H. Alhazmi, A.C.M. Loy, A review on environmental assessment of conversion of agriculture waste to bio-energy via different thermochemical routes: Current and future trends, *Bioresource Technology Reports* 14 (2021) 1-14.
- [17] J. Tao, C. Li, J. Li, B. Yan, G. Chen, Z. Cheng, W. Li, F. Lin, L. Hou, Multi-step separation of different chemical groups from the heavy fraction in biomass fast pyrolysis oil, *Fuel Processing Technology* 202 (2020) 1-14.
- [18] Z. Xiong, J. Guo, W. Chaiwat, W. Deng, X. Hu, H. Han, Y. Chen, K. Xu, S. Su, S. Hu, Y. Wang, J. Xiang, Assessing the chemical composition of heavy components in bio-oils from the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin at slow and fast heating rates, *Fuel Processing Technology* 199 (2020) 1-8.
- [19] N. Bergvall, R. Molinder, A.C. Johansson, L. Sandström, Continuous Slurry Hydrocracking of Biobased Fast Pyrolysis Oil, *Energy and Fuels* 35 (2021) 2303-2312.
- [20] S. Mukundan, G. Sriganesh, P. Kumar, Upgrading Prosopis juliflora to biofuels via a two-step pyrolysis – Catalytic hydrodeoxygenation approach, *Fuel* 267 (2020).
- [21] A. Palizdar, S.M. Sadrameli, Catalytic upgrading of beech wood pyrolysis oil over iron- and zinc-promoted hierarchical MFI zeolites, *Fuel* 264 (2020) 116813.
- [22] Y. Elkasabi, V. Wyatt, K. Jones, G.D. Strahan, C.A. Mullen, A.A. Boateng, Hydrocarbons Extracted from Advanced Pyrolysis Bio-Oils: Characterization and Refining, *Energy Fuels* 34 (2020) 483-490.
- [23] J.J. Rusek, J.D. Ziulkowski, WO2009152495A3. Renewable engine fuel and method of production thereof, 2009.
- [24] J.J. Rusek, J.D. Ziulkowski, P.J. Catania, D.L. Bower, US20110230686A1. Biogenic Turbine and Diesel Fuel, 2011.
- [25] M. Peters, J. Taylor, US8373012B2. Renewable jet fuel blendstock from isobutanol, 2011.
- [26] B.G. Harvey, M.E. Wright, R.L. Quintana, WO2013162575A1. Turbine and diesel fuels and methods for making the same, 2013.
- [27] M. Zhang, Y. Yu, Dehydration of ethanol to ethylene, *Industrial Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 9505-9514.
- [28] L. Attanatho, S. Lao-ubol, A. Suemanotham, N. Prasongthum, P. Khowattana, T. Laosombut, N. Duangwongsa, S. Larпкиattaworn, Y. Thanmongkhon, Jet fuel range hydrocarbon synthesis through ethylene oligomerization over platelet Ni-AISBA-15 catalyst, *SN Applied Sciences* 2 (2020) 2784-2796.
- [29] J. Saavedra Lopez, R.A. Dagle, V.L. Dagle, C. Smith, K.O. Albrecht, Oligomerization of ethanol-derived propene and isobutene mixtures to transportation fuels: Catalyst and process considerations, *Catalysis Science & Technology* 9 (2019) 1117-1131.
- [30] A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, L. Saussine, Oligomerization of Monoolefins by Homogeneous Catalysts, *Oil and Gas Science and Technology* 64 (2009) 649-667.

- [31] P.W. Glockner, W. Keim, R.F. Mason, US3644563A. Ethylene oligomerization, 1970.
- [32] W. Keim, Oligomerization of ethylene to α -olefins: Discovery and development of the shell higher olefin process (SHOP), *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 12492-12496.
- [33] J. Heveling, C.P. Nicolaides, Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerisation of ethylene, *Applied Catalysis A: General* 173 (1998) 1-13.
- [34] J. Heveling, C.P. Nicolaides, M.S. Scurrall, Identification of Novel Catalysts and Conditions for the Highly Efficient and Stable Heterogeneous Oligomerization of Ethylene, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 2 (1991) 126-127.
- [35] V. Hulea, F. Fajula, Ni-exchanged AlMCM-41 - An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 213-222.
- [36] M.D. Heydenrych, C.P. Nicolaides, M.S. Scurrall, Oligomerization of ethene in a slurry reactor using a nickel (II)-exchanged silica-alumina catalyst, *Journal of Catalysis* 197 (2001) 49-57.
- [37] ASTM D7566-19b, Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. American Society for Testing and Materials, 2019.
- [38] J. Heveling, A. van der Beek, M. de Pender, Oligomerization of Ethene over Nickel-Exchanged Zeolite Y into a Diesel-Range Product, *Applied Catalysis* 42 (1988) 325-336.
- [39] V. Hulea, M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing MCM-22, MCM-41 and USY, *Studies in Surface Science and Catalysis* 158 (2002) 1621-1628.
- [40] G.V.S. Seufitelli, F.L.P. Resende, Study of the catalytic reactions of ethylene oligomerization in subcritical and supercritical media over a NiBEA catalyst, *Applied Catalysis A: General* 576 (2019) 96-107.
- [41] R. Henry, M. Komurcu, Y. Ganjkanlou, R.Y. Brogaard, L. Lu, K.J. Jens, G. Berlier, U. Olsbye, Ethene oligomerization on nickel microporous and mesoporous-supported catalysts: Investigation of the active sites, *Catalysis Today* 299 (2018) 154-163.
- [42] M. Lallemand, O.A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio, *Applied Catalysis A: General* 338 (2008) 37-43.
- [43] I. v Elev, B N Shelimov, V.B. Kazansky, N.D. Zelinsky, The Role of Ni⁺ Ions in the Activity of NiCaY Zeolite Catalysts for Ethylene Dimerization, *Journal of Catalysis* 89, (1984) 470-477.
- [44] F.T.T. Ng, D.C. Creaser, Ethylene dimerization over modified nickel exchanged Y-zeolite, *Applied Catalysis A: General* 119 (1994) 327-339.

- [45] A. Martínez, M.A. Arribas, P. Concepción, S. Moussa, New bifunctional Ni-H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 509-518.
- [46] S. Moussa, P. Concepción, M.A. Arribas, A. Martínez, Nature of Active Nickel Sites and Initiation Mechanism for Ethylene Oligomerization on Heterogeneous Ni-beta Catalysts, *ACS Catalysis* 8 (2018) 3903-3912.
- [47] S. Moussa, P. Concepción, M.A. Arribas, A. Martínez, The nature of active Ni sites and the role of Al species in the oligomerization of ethylene on mesoporous Ni-Al-MCM-41 catalysts, *Applied Catalysis A: General* 608 (2020) 1-10.
- [48] S. Moussa, M.A. Arribas, P. Concepción, A. Martínez, Heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids on bifunctional Ni-based catalysts: The influence of support properties on nickel speciation and catalytic performance, *Catalysis Today* 277 (2016) 78-88.
- [49] F. Jin, Y. Yan, G. Wu, Ethylene oligomerization over H- and Ni-form aluminosilicate composite with ZSM-5 and MCM-41 structure: Effect of acidity strength, nickel site and porosity, *Catalysis Today* 355 (2020) 148-161.
- [50] W.E. Garwood, P. D. Caesar, J.A. Brennan, US4150062A, 889,486, 1978.
- [51] S.A. Tabak, F.J. Krambeck, W.E. Garwood, Conversion of Propylene and Butylene over ZSM-5 Catalyst, *AIChE Journal*, 32 (1986) 1526-1531.
- [52] M.L. Occelli, J.T. Hsu, L.G. Galya, Propylene oligomerization over molecular sieves part i. zeolite effects on reactivity and liquid product selectivities, *Journal of Molecular Catalysis*, 32 (1985) 377-390.
- [53] Shape-Selective Catalysis, Song C., Garcés, J.M., Sugi, Y. in: Shape-Selective Catalysis Chemicals Synthesis and Hydrocarbon Processing 1 (999).
- [54] A. Coelho, G. Caeiro, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, F.R. Ribeiro, 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 - Effect of reaction conditions, *Fuel* 111 (2013) 449-460.
- [55] A. Bhan, W.N. Delgass, Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts, *Catalysis Reviews Science Engineering* 50 (2008) 19-151.
- [56] A.G. Popov, D.A. Fedosov, I.I. Ivanova, O.S. Vedernikov, A. v. Kleimenov, D.O. Kondrashev, V.D. Miroshkina, P.A. Abrashenkov, S.E. Kuznetsov, A ZSM-5 zeolite-based catalyst for oligomerization of the butane-butylene fraction, *Petroleum Chemistry* 56 (2016) 237-243.
- [57] J.A. Martens, R. Ravishankar, I.E. Mishin, P.A. Jacobs, Tailored Alkene Oligomerization with H-ZSM-57 Zeolite, *Angewandte Chemie* 39 (2000) 4376-4379.
- [58] A. Kostyniuk, D. Key, M. Mdleleni, Effect of Fe-Mo promoters on HZSM-5 zeolite catalyst for 1-hexene aromatization, *Journal of Saudi Chemical Society* 23 (2019) 612-626.

- [59] D.L. Trimm, C. Turner, K.M. Sundaram, P.S. van Damme, G.F. Froment, J. Alche, Chemistry of Olefin Oligomerization over ZSM-5 Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27 (1988) 565-570.
- [60] D.S. Fernandes, C.O. Veloso, C.A. Henriques, Ethylene Conversion into Propylene and Aromatics on HZSM-5: Insights on Reaction Routes and Water Influence, *Catalysis Letters* 150 (2020) 738-752.
- [61] L.D. Whittig, W.R. Allardice, 2 X-Ray Diffraction Techniques, 1986.
- [62] D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner, The BET method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas, *Surface Technology* 4 (1976) 121-160.
- [63] W.D. Harkins, G. Jura, Surfaces of Solids. XII. An Absolute Method for the Determination of the Area of a Finely Divided Crystalline Solid, (1944).
- [64] P.E. Eberly, High-Temperature Infrared Spectroscopy of Pyridine Adsorbed on Faujasites, *The Journal of Physical Chemistry* 72 (1968) 1042-1047.
- [65] C.A. Emeis, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *Journal of Catalysis* (1993) 347-354.
- [66] S. Moussa Martí, Desarrollo de catalizadores bifuncionales basados en Ni disperso en aluminosilicatos porosos ácidos para la oligomerización heterogénea de etileno, Universitat Politècnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV), 2020.
- [67] M.J. Duer, Solid-state NMR spectroscopy: principles and applications, Blackwell Science 2002.
- [68] G. Tyler, J. Yvon, ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared, 2000.
- [69] G.H. Michler, 4 Scanning Electron Microscopy (SEM), in: Electron Microscopy of Polymers, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008: pp. 87-120.
- [70] Sasol, www.sasolgermany.de/silica_alminas.html, (2020).
- [71] A.N.C. van laak, R.W. Gosselink, S.L. Sagala, J.D. Meeldijk, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, Alkaline treatment on commercially available aluminum rich mordenite, *Applied Catalysis A: General* 382 (2010) 65-72.
- [72] A. Corma, C. Martínez, E. Dorskocil, Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for C₃= and C₅= oligomerization to high-quality liquid fuels, *Journal of Catalysis* 300 (2013) 183-196.
- [73] L. Zhang, M. Ke, Z. Song, Y. Liu, W. Shan, Q. Wang, C. Xia, C. Li, C. He, Improvement of the catalytic efficiency of butene oligomerization using alkali metal hydroxide-modified hierarchical ZSM-5 catalysts, *Catalysts* 8 (2018) 298.
- [74] M. Liao, X. Ning, J. Chen, J. Zheng, W. Li, R. Li, Mesoporous ZSM-5 catalysts for the synthesis of clean jet-fuels by 1-hexene oligomerization, *Fuel* 304 (2021) 1-10.

- [75] J.J. Dědeček, S. Sklenak, C. Li, B. Wichterlová, V. Gábová, J. Brus, M. Sierka, J. Sauer, Effect of Al-Si-Al and Al-Si-Si-Al pairs in the ZSM-5 zeolite framework on the ^{27}Al NMR spectra. a combined high-resolution ^{27}Al NMR and DFT/MM study, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 1447-1458.
- [76] J. Heveling, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrell, True nickel-catalyzed oligomerization versus hetero-oligomerization: development of indicators for determining the mode of oligomerization as a function of reaction temperature, *Catalysis Letters* 95 (2004) 87-91.
- [77] A.G. Popov, V.S. Pavlov, I.I. Ivanova, Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts Dedicated to Professor Jean-Pierre Gilson on the occasion of his 60th Birthday, *Journal of Catalysis* 335 (2016) 155-164.
- [78] W.C. Wang, L. Tao, Bio-jet fuel conversion technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53 (2016) 801-822.
- [79] A.N. Mlinar, P.M. Zimmerman, F.E. Celik, M. Head-Gordon, A.T. Bell, Effects of Brønsted-acid site proximity on the oligomerization of propene in H-MFI, *Journal of Catalysis* 288 (2012) 65-73.