



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química
(UPV-CSIC)

**Optimización de procesos de revalorización de
olefinas ligeras mediante el empleo de
catalizadores basados en zeolitas
nanocristalinas**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

M^a Rocío Díaz Rey

Dirigida por:

M^a Cristina Martínez Sánchez

Valencia, diciembre 2022

Resumen

El aumento constante en la demanda de combustibles sumado a la crisis energética actual derivada de una escasez global de combustibles, y agravada por la suma de consecuencias de la pandemia COVID-19, la guerra de Ucrania y la crisis del gas, ha provocado una creciente búsqueda de nuevas alternativas para la obtención de combustibles. En este contexto, las refinerías se enfrentan al reto tanto de satisfacer la demanda de combustibles líquidos, como de cumplir con los requerimientos de calidad y medioambientales, cada vez más estrictos. El proceso de oligomerización de olefinas ligeras representa una ruta catalítica de gran interés para la obtención de productos de composición y calidad adecuadas para su posterior incorporación a los “pools” de gasolina, combustible de aviación y de diésel. Además de su versatilidad hacia la producción de un producto u otro en función de las condiciones de reacción y del tipo de catalizador empleado, permite el aprovechamiento de corrientes excedentes de refinería o procedentes de fuentes renovables ricas en olefinas. En este proceso los catalizadores ácidos, y entre ellos las zeolitas, han demostrado ser los más adecuados para la obtención de destilados medios de alta calidad. Sin embargo, los catalizadores basados en zeolitas presentan problemas difusionales que provocan su rápida desactivación.

Por todo ello, la presente tesis se ha centrado en la mejora del proceso de oligomerización de penteno mediante el empleo de zeolitas nanocristalinas como catalizadores, con el fin de minimizar estas restricciones difusionales y de aumentar su tiempo de vida útil.

Para la primera parte de la tesis se ha seleccionado la zeolita de poro grande beta (BEA) como catalizador de oligomerización y se ha preparado

una serie de betas nanocristalinas con diferentes relaciones Si/Al en medio fluoruro y en medio OH. Se ha estudiado el efecto de la reducción del tamaño de cristal y de la densidad de centros ácidos Brönsted en su comportamiento catalítico, y se ha caracterizado los catalizadores desactivados para estudiar el tipo de especies carbonosas formadas, responsables de la pérdida de actividad, y su posible regeneración.

La segunda parte de la tesis se centra en el estudio del comportamiento catalítico de la zeolita multiporo ferrierita (FER). Así pues, se ha sintetizado una serie de zeolitas ferrieritas nanocristalinas con distintos tamaños de cristal y propiedades texturales y ácidas. Por una parte, se han evaluado como catalizadores en la oligomerización de penteno. Por otra, la mejor de las nanoferrieritas según los resultados obtenidos en oligomerización se ha estudiado como catalizador en la isomerización de butenos a isobuteno, ya que la ferrierita se utiliza como catalizador en el proceso industrial de isomerización. Su comportamiento catalítico se ha comparado con el de una ferrierita comercial, una ferrierita jerarquizada, una ITQ-6 deslaminada y una nanoferrierita parcialmente calcinada. Con esta última se ha estudiado el papel del coque en la mejora de la selectividad a isobuteno con el tiempo de reacción.

Los resultados obtenidos en la reacción de oligomerización indican que la reducción en el tamaño de cristal de catalizadores basados en zeolitas es determinante para aumentar el tiempo de vida del catalizador. En el caso de las betas se ha visto que, incluso en el rango de los nanocristales, disminuir las dimensiones de 30-40 nm a 10-15 nm supone una mejora muy importante. En el caso de las ferrieritas se ha demostrado que es imprescindible que la reducción del cristal sea en la dirección en la que circulan los canales de 10 MR, que son los que participan en la

reacción. En cuanto a la reacción de isomerización de buteno se ha conseguido aumentar la selectividad a isobuteno a valores superiores al 87 %, desde tiempos iniciales de reacción, para conversiones de buteno del 49 %, constantes durante al menos 50 h, mediante el empleo de una nanoferrita parcialmente calcinada, en la que sólo están presentes los centros activos en los canales de 10 MR.

Abstract

The constant increase in the demands of fuels, together with the present energy crisis derived from the global fuels' shortage caused by the COVID-19 pandemic, the Ukraine war and the gas crisis, has forced refiners to search for alternative routes for fuels production. Thus, refineries face the challenge of satisfying both, the demand for liquid fuels and the quality and environmental requirements, increasingly strict. Light olefin oligomerization represents a catalytic route of high interest for the production of liquid fuels with the desired composition and quality to be incorporated to the gasoline, jet fuel or diesel pools. Besides its versatility in terms of product selectivity as a function of reaction conditions and catalyst employed, it allows the revalorization of low value refinery or bio-derived olefin-rich streams. Acid catalyst and, in particular, zeolites have proved to be the most suitable catalysts for the production of high quality distillates. However, zeolite-based catalysts present diffusional problems that lead to fast deactivation rates.

Taking all this into account, the present thesis focuses on the improvement of the pentene oligomerization process by means of using nanocrystalline zeolites as catalysts, aiming to minimize diffusional restrictions and to increase their catalyst life.

In the first part of the thesis, the large pore beta zeolite (BEA) has been selected as oligomerization catalyst, and a series of nanocrystalline betas with different Si/Al ratios have been prepared in fluoride and in OH media. The influence of crystal size reduction and Brønsted acid site density on their catalytic performance has been studied and the spent catalysts have been characterized in order to study the type of carbon

species formed, responsible for the activity loss, and their possible regeneration.

The second part of the thesis focuses on the study of the catalytic performance of the multipore ferrierite. Thus, a series of nanocrystalline zeolites has been synthesized with different crystal sizes and textural and acidic properties. On the one hand, they have been evaluated as catalysts for the pentene oligomerization. On the other, the best nanoferrierite according to the results obtained in oligomerization has been studied as catalyst for the structural isomerization of butenes to isobutene, as ferrierite is used as catalyst in the industrial isomerization process. Its catalytic performance has been compared with that of a commercial ferrierite, a hierarchical ferrierite, a delaminated ITQ-6 and a nanoferrierite partially calcined. The latter has been used to study the role played by coke in the improvement with time on stream of the isobutene selectivity.

The results obtained in the oligomerization reaction indicate that crystal size reduction in zeolite-based catalysts is key for increasing the catalysts life. In case of the beta zeolites it has been proved that decreasing the nanocrystals size from 30-40 nm to 10-15 nm leads to a very significant improvement in catalyst life. In the case of ferrierites it has been demonstrated that it is essential to reduce the crystal size in the direction parallel to the 10 MR channels, which are those involved in the oligomerization reaction. When used as catalysts for butenes isomerization, the use of partially calcined nanoferrierites, with active sites present only in the 10 MR, has led to isobutene selectivities above 87 % since very short times on stream, for butene conversion of 49 %, constant for at least 50 h.

Resum

L'augment constant en la demanda de combustibles sumat a la crisi energètica actual derivada d'una escassetat global de combustibles i agreujada per la suma de conseqüències de la pandèmia COVID-19, la guerra d'Ucraïna i la crisi del gas, ha provocat una recerca creixent de noves alternatives per obtenir combustibles. En aquest context, les refineries s'enfronten al repte tant de satisfer la demanda de combustibles líquids com de complir amb els requeriments de qualitat i mediambientals cada cop més estrictes. El procés d'oligomerització d'olefines lleugeres representa una ruta catalítica de gran interès per a l'obtenció de productes de composició i qualitat adequades per incorporar-los posteriorment als "pools" de gasolina, de combustible d'aviació i de dièsel. A més de la seua versatilitat cap a la producció d'un producte o altre en funció de les condicions de reacció i del tipus de catalitzador emprat, permet aprofitar corrents excedents de refineria o procedents de fonts renovables riques en olefines. En aquest procés, els catalitzadors àcids, i entre ells les zeolites, han demostrat ser els més adequats per a l'obtenció de destil·lats mitjans d'alta qualitat. Tot i això, els catalitzadors basats en zeolites presenten problemes difusionals que provoquen la seua ràpida desactivació.

Per tot això, aquesta tesi s'ha centrat en la millora del procés d'oligomerització de pentè mitjançant l'ús de zeolites nanocristal·lines com a catalitzadors, per tal de minimitzar aquestes restriccions difusionals i augmentar-ne el temps de vida útil.

Per a la primera part de la tesi s'ha seleccionat la zeolita de porus gran beta (BEA) com a catalitzador d'oligomerització i s'ha preparat una sèrie de betes nanocristal·lines amb diferents relacions Si/Al en medi fluorur i en

medi OH. S'ha estudiat l'efecte de la reducció de la grandària de cristall i de la densitat de centres àcids Brønsted en el seu comportament catalític, i s'han caracteritzat els catalitzadors desactivats per estudiar el tipus d'espècies carbonoses formades, responsables de la pèrdua d'activitat, i la seua possible regeneració.

La segona part de la tesi es centra a l'estudi del comportament catalític de la zeolita multiporus ferrierita (FER). Així, s'han sintetitzat una sèrie de ferrierites nanocristal·lines amb diferents grandàries de cristall i propietats texturals i àcides. D'una banda, s'han avaluat com a catalitzadors per a l'oligomerització del penta. D'altra banda, la millor nanoferrierita segons els resultats obtinguts en oligomerització s'ha estudiat com a catalitzador per a la isomerització estructural de butens a isobutè, ja que la ferrierita s'utilitza com a catalitzador al procés industrial d'isomerització. El seu comportament catalític s'ha comparat amb el d'una ferrierita comercial, una ferrierita jeràrquica, una ITQ-6 delaminada i una nanoferrierita parcialment calcinada. Aquest últim ha estat utilitzat per estudiar el paper que juga el coc en la millora de la selectivitat d'isobutè amb el temps en corrent.

Els resultats obtinguts en la reacció d'oligomerització indiquen que la reducció en la grandària de cristall de catalitzadors basats en zeolites és determinant per augmentar el temps de vida del catalitzador. En el cas de les betes s'ha vist que, fins i tot en el rang dels nanocristalls, disminuir les dimensions de 30-40 nm a 10-15 nm suposa una millora molt important. En el cas de les ferrierites s'ha demostrat que és imprescindible que la reducció del vidre siga en la direcció on circulen els canals de 10 MR, que són els que participen a la reacció. Pel que fa a la reacció d'isomerització de butè, s'ha aconseguit augmentar la selectivitat a isobutè a valors

superiors al 87 %, des de temps inicials de reacció, per a conversions de butè de 49 %, constants durant almenys 50 h mitjançant l'ús de una nanoferriterita parcialment calcinada, on només hi són presents els centres actius als canals de 10 MR.

INDICE

| | |
|---|-----------|
| Capítulo 1. Introducción..... | 1 |
| 1.1. Industria del refino en el modelo energético actual | 3 |
| 1.2. Olefinas ligeras..... | 8 |
| 1.3. Oligomerización de olefinas ligeras | 12 |
| <i>1.3.1. Procesos industriales de oligomerización de olefinas ligeras</i> | 13 |
| <i>1.3.2. Catalizadores empleados en oligomerización de olefinas</i> <i>ligeras.....</i> | 18 |
| <i>1.3.2.1. Catalizadores no zeolíticos.....</i> | 18 |
| <i>1.3.2.2. Catalizadores zeolíticos.....</i> | 22 |
| <i>1.3.3. Mecanismo de reacción.....</i> | 33 |
| 1.4. Isomerización de n-buteno | 35 |
| <i>1.4.2. Procesos industriales de isomerización de n-buteno.....</i> | 39 |
| <i>1.4.3. Catalizadores empleados en isomerización de n-buteno....</i> | 41 |
| <i>1.4.3.1. Catalizadores no zeolíticos.....</i> | 41 |
| <i>1.4.3.2. Catalizadores zeolíticos.....</i> | 44 |
| <i>1.4.4. Mecanismo de reacción de isomerización de n-buteno</i> | 47 |
| Referencias..... | 51 |
| Capítulo 2. Objetivos | 63 |
| Capítulo 3. Procedimiento experimental..... | 69 |
| 3.1. Reactivos..... | 71 |
| 3.1.1. Sólidos | 71 |
| 3.1.2. Líquidos | 71 |

| | |
|--|----|
| 3.1.3. Gases | 72 |
| 3.2. Catalizadores | 72 |
| 3.2.1. Zeolitas beta (BEA) nanocristalinas..... | 73 |
| 3.2.1.1. Síntesis de los agentes directores de estructura orgánicos | 73 |
| 3.2.1.1.1. Síntesis de 1,1'-(pentano-1,5-diil)bis(1-butilpirrolidin-1-io) [OSDA-C4]..... | 73 |
| 3.2.1.1.2. Síntesis de 1,1'-(pentano-1,5-diil)bis(1-butilazepan-1-io) [OSDA-C6]..... | 73 |
| 3.2.1.2. Preparación de los catalizadores | 75 |
| 3.2.2. Zeolita ferrierita (FER) | 76 |
| 3.2.2.1. Preparación de los catalizadores | 76 |
| 3.2.3. Zeolita ITQ-6 | 81 |
| 3.2.3.1. Preparación del catalizador..... | 81 |
| 3.3. Técnicas experimentales de caracterización de los catalizadores.. | 81 |
| 3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)..... | 81 |
| 3.3.2. Análisis químico mediante Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)..... | 84 |
| 3.3.3. Microscopía electrónica | 85 |
| 3.3.4. Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)..... | 88 |
| 3.3.5. Adsorción-desorción de nitrógeno | 91 |
| 3.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) . | 95 |
| 3.3.7. Análisis elemental | 97 |
| 3.3.8. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTG)..... | 98 |
| 3.4. Ensayos catalíticos..... | 99 |
| 3.4.1. Oligomerización de penteno | 99 |

| | |
|--|-----|
| 3.4.1.1. Sistema de reacción..... | 99 |
| 3.4.1.2. Procedimiento experimental..... | 101 |
| 3.4.1.3. Análisis de los líquidos recogidos..... | 103 |
| 3.4.2. Isomerización de buteno..... | 104 |
| 3.4.2.1. Sistema de reacción..... | 104 |
| 3.4.2.2. Procedimiento experimental..... | 107 |
| Referencias..... | 109 |

Capítulo 4. Betas nanocristalinas como catalizadores en el proceso de oligomerización de olefinas..... 113

| | |
|---|-----|
| 4.1. Introducción..... | 115 |
| 4.2. Síntesis de zeolitas beta nanocristalinas..... | 122 |
| 4.4. Caracterización de las zeolitas beta nanocristalinas..... | 126 |
| 4.5. Zeolitas beta nanocristalinas como catalizadores para la oligomerización de penteno..... | 139 |
| 4.6. Caracterización de los catalizadores post-reacción..... | 151 |
| 4.7. Regeneración de zeolitas sintetizadas..... | 157 |
| 4.8. Conclusiones..... | 160 |
| Referencias..... | 162 |

Capítulo 5. Ferrieritas nanocristalinas como catalizadores para la oligomerización e isomerización de olefinas..... 169

| | |
|---|-----|
| 5.1. Introducción..... | 171 |
| 5.2. Zeolitas FER nanocristalinas y de referencia utilizadas en el estudio catalítico..... | 174 |
| 5.3. Caracterización de los catalizadores FER..... | 177 |
| 5.4. Resultados catalíticos de la reacción de oligomerización de olefina C ₅ | 199 |

| | |
|---|------------|
| 5.5. Resultados catalíticos de la reacción de isomerización de olefina C ₄ | 211 |
| 5.5.1. Resultados catalíticos | 213 |
| 5.5.2. Análisis de los catalizadores después de reacción | 231 |
| 5.6. Conclusiones | 233 |
| Referencias | 236 |
| Capítulo 6. Conclusiones | 243 |
| Anexos | 249 |
| ANEXO I: Índice de Figuras | 251 |
| ANEXO II: Índice de Tablas | 259 |

Capítulo 1

Introducción

1.1. Industria del refino en el modelo energético actual

El elevado nivel de desarrollo industrial así como el crecimiento continuo de la población mundial nos ha llevado a un modelo energético caracterizado por un aumento constante en la demanda energética global. El aumento de esta demanda, basada en el consumo de recursos energéticos finitos (gas, carbón y petróleo) como principal fuente primaria (Figura 1.1),¹ está liderado por las economías emergentes y en desarrollo, como las regiones de Asia e India, América Central y América del Sur.²

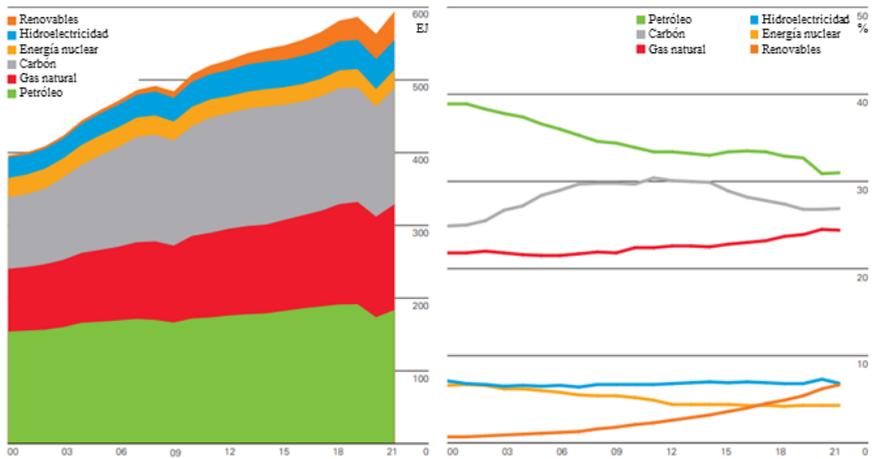


Figura 1.1 Demanda energética mundial 2000-2021. BP ¹

Sin embargo, este aumento en el consumo se vio interrumpido en 2020 debido a la crisis global sanitaria sin precedentes iniciada como consecuencia de la pandemia COVID-19. Esta crisis provocó una considerable reducción de la demanda de petróleo, así como una caída de

los precios debido a las medidas de aislamiento, a las restricciones a la movilidad y a la caída de la producción industrial. Según los datos mostrados en el informe de BP “*Statistical Review of World Energy*” de 2021, esta crisis desplomó el consumo de energía primaria un 4,5 % a valores nunca vistos desde 1945 y el precio de barril de petróleo descendió a 40 dólares.¹ No obstante, esta crisis repercutió directamente en la mejora del medio ambiente, sobre todo en la calidad del aire en términos de emisiones de CO₂ y NO₂. En la pandemia, Liu et al., en un estudio acerca de la reducción de las emisiones de CO₂, reportaron una disminución del 7.8 % en las emisiones globales de CO₂ asociadas al uso de combustibles fósiles durante el primer trimestre de 2020, en comparación al primer trimestre de 2019.³ De forma análoga, la Agencia Internacional de Energía (AIE) ha estimado una disminución en 2020 de más de 1100 Mt de las emisiones globales de CO₂ derivadas del uso del petróleo frente a las 11400 Mt de CO₂ en 2019.⁴

A inicios del 2022, tras el impacto producido por la pandemia del COVID-19 y en plena recuperación económica, la invasión rusa de Ucrania ha tensionado aún más el mercado energético ante la amenaza de la escasez de recursos en gran parte del mundo occidental, repercutiendo directamente en los precios del petróleo Brent, llegándose a cotizar hasta los 139 dólares por barril a comienzos de marzo del 2022.

Este panorama, cambiante e impredecible, marcado por la problemática medioambiental asociada al uso de fuentes fósiles, por los actuales problemas geopolíticos y por la inestabilidad del precio del petróleo, ha provocado una aceleración en el proceso de transición energética hacia un sistema más sostenible y respetuoso con el medio ambiente. Las principales vías para alcanzar el objetivo de neutralidad

climática son la sustitución de las fuentes fósiles por energías renovables, el desarrollo de nuevas tecnologías como el hidrógeno y la electrificación de la economía. Sin embargo, aunque en el mercado automovilístico se ha apreciado una clara apuesta por los vehículos eléctricos e híbridos, hay sectores difícilmente electrificables como el transporte marítimo y aéreo. Además, actualmente las energías renovables sólo suministran el 7 % del total de la energía primaria. Por tanto, una apuesta única por la electrificación, que depende de un mix energético que actualmente no es 100 % renovable, puede incrementar el uso de fuentes fósiles como el carbón o el gas natural para poder afrontar la demanda de energía eléctrica. Estudios sobre la posible evolución del sistema energético en los próximos 30 años plantean tres posibles escenarios, *accelerated* (rápido), *net zero* (cero neto) y *new momentum* (sin cambios), y pronostican no sólo que la demanda mundial de energía irá en aumento sino que las fuentes fósiles seguirán formado parte del mix energético, como se puede apreciar en la Figura 1.2.⁵ Esto concuerda también con las conclusiones obtenidas por la AIE en su análisis de hacia dónde irá el sistema energético basándose únicamente en las políticas y medidas existentes y en las tecnologías en desarrollo (ver Figura 1.3).² Por tanto, a corto plazo, el uso de combustibles fósiles seguirá siendo la principal fuente para cubrir las necesidades energéticas y de combustibles para vehículos convencionales.

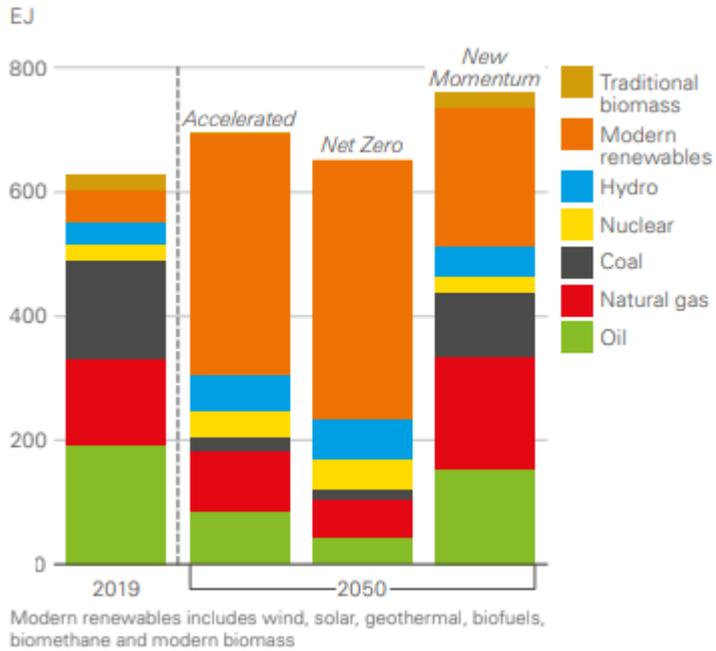


Figura 1.2. Energía primaria 2019-2050. *BP Energy Outlook* ⁵

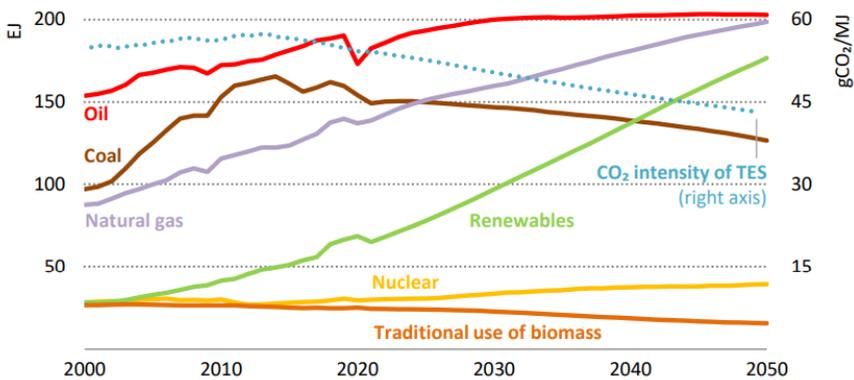


Figura 1.3 Evolución y pronóstico en el abastecimiento de energía primaria. IEA
Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector ²

En este contexto, la industria del refino ha dedicado sus esfuerzos a mejorar sus procesos y a desarrollar nuevas tecnologías capaces de satisfacer la futura demanda de combustibles cumpliendo con los requisitos de calidad y medioambientales cada vez más estrictos. A esto se une el reto de desarrollar rutas tecnológicas con las que no sólo se consiga reducir las emisiones de CO₂ sino aumentar la eficiencia energética de sus procesos, lo que implica un mayor aprovechamiento y valorización de subproductos generados durante los diferentes procesos que se llevan a cabo durante el refino del petróleo.

Para lograr estos objetivos, la industria del refino ha ido evolucionando desde sus comienzos, a mediados del siglo XIX, en un proceso continuo de adaptación, incluyendo en sus esquemas de refino tecnologías flexibles como puede ser la oligomerización de olefinas.⁶ Además, la integración de esta tecnología con otros procesos de conversión profunda como el de craqueo catalítico (FCC) permite mejorar la capacidad de conversión del petróleo aprovechando corrientes de bajo valor añadido,⁷ así como utilizar olefinas procedentes de fuentes sostenibles como la biomasa y los residuos orgánicos, introduciendo así el concepto de biorrefinería. En este sentido, el proceso de isomerización se presenta como un proceso que permite la reformulación de olefinas haciéndolas más aptas para su uso en la producción de combustibles.

A continuación, se describe el estado del arte de los procesos de oligomerización e isomerización de olefinas, tomando como punto de partida las posibles vías de obtención de olefinas, utilizadas como alimento de estas dos reacciones.

1.2. Olefinas ligeras

Las olefinas, también denominadas como alquenos, son hidrocarburos alifáticos que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono. Estos compuestos resultan de gran interés debido a su importancia como materias primas o como productos intermedios en numerosos procesos de la industria petroquímica.

Tradicionalmente, los principales procesos de obtención de olefinas ligeras son los de craqueo con vapor (Unidades SC, *Steam Cracking*) y los de craqueo catalítico de gasoil de vacío (Unidades FCC, *Fluid Catalytic Cracking*).⁸⁻¹⁰ La principal vía de obtención de olefinas ligeras es el craqueo térmico de hidrocarburos (nafta ligera) en presencia de vapor, un proceso que se lleva a cabo en reactores tubulares, en ausencia de catalizador y a temperaturas por encima de los 750 °C, y que es el que consume más energía en la industria química.¹¹

La segunda ruta de producción de olefinas es el proceso de FCC, un proceso con una gran versatilidad para convertir cargas de distinto origen y naturaleza y que, en función del alimento, dará lugar a una distribución de productos final diferente. En condiciones de operación convencionales puede llegar a generar una corriente de productos con un contenido promedio en olefinas de 45 a 55 % en volumen,¹² de las cuales el 60 % corresponde a butenos, pentenos y hexenos en una distribución típica.¹³ Sin embargo, el propileno es un producto minoritario y se obtiene en rendimientos inferiores al 5 %. Se puede aumentar su producción ajustando temperatura, relación catalizador/carga o tiempo de residencia, o empleando aditivos basados en zeolita ZSM-5. La estructura de esta zeolita de poro medio favorece el craqueo secundario de moléculas pertenecientes

a la fracción de gasolina y aumenta la producción de olefinas ligeras (ver Figura 1.4).¹⁴

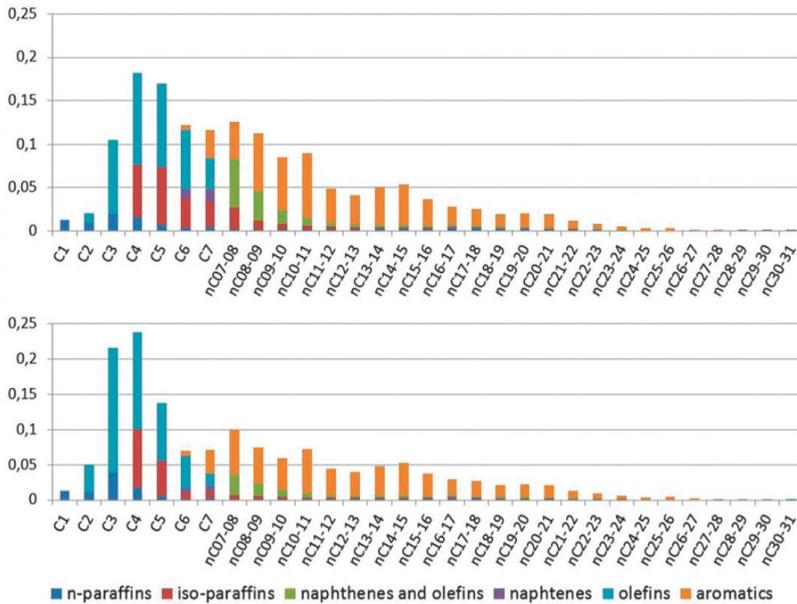


Figura 1.4 Distribución de productos de FCC obtenida en ausencia de aditivo de ZSM-5 (gráfico superior) y en presencia de aditivo de ZSM-5 (gráfico inferior)¹⁴

Como alternativa al uso del petróleo para la obtención de olefinas ligeras se ha descrito su obtención a partir del gas natural mediante el proceso de metanol a olefinas (MTO, *methanol to olefins*). En este proceso los materiales tipo SAPOs han resultado ser catalizadores eficientes, obteniéndose principalmente etileno y propileno.^{15, 16}

Mediante el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch también es posible producir olefinas a partir de gas de síntesis (CO, H₂) procedente del carbón y del gas natural. Este es uno de las rutas más importantes en los procesos de transformación del carbón (CTL, *coal to liquids*) y del gas natural (GTL, *gas to liquids*) a hidrocarburos. Se trata de un proceso de polimerización en el que se obtiene una mezcla compleja de hidrocarburos lineales y ramificados y productos oxigenados siendo las α -olefinas y las parafinas los productos mayoritarios.^{17, 18} Aunque la selectividad de este proceso a olefinas ligeras suele ser baja, el diseño de nuevos catalizadores basados en nanopartículas de hierro¹⁷ o en la combinación de ZnCrOx y zeolitas¹⁸ ha permitido obtener valores del 60 % y del 80 %, respectivamente.

Acorde con los objetivos de emplear fuentes más sostenibles, en los últimos años han surgido diferentes rutas alternativas para la obtención de olefinas a partir de fuentes como la biomasa,^{12, 19, 20} como las de obtención a partir de biomasa celulósica que se muestran en la Figura 1.5.²¹

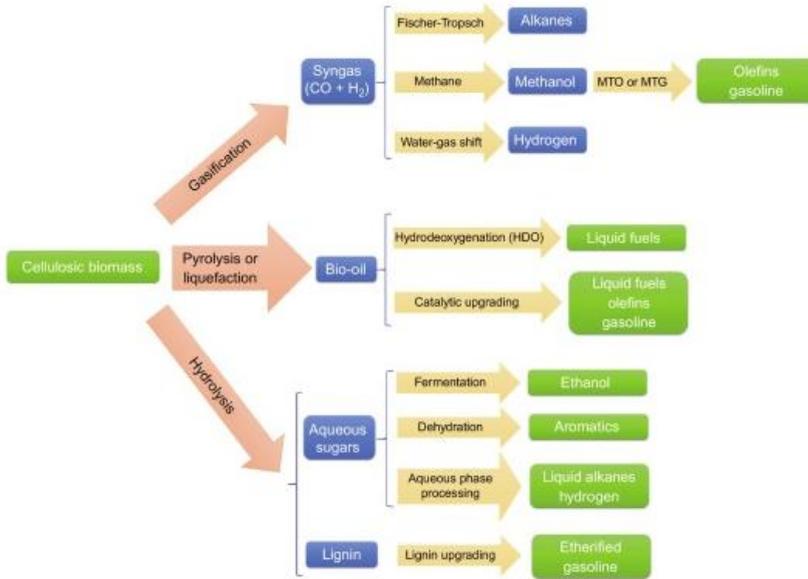


Figura 1.5 Posibles rutas de obtención de olefinas a partir de biomasa celulósica²¹

En la presente tesis se ha seleccionado el penteno y el buteno como olefinas de partida para su conversión en combustibles. Como anteriormente hemos citado, ambas olefinas pueden ser obtenidas a través de varias rutas partiendo tanto de fuentes fósiles como de fuentes renovables como la biomasa. Por tanto, resultará de gran interés la búsqueda de un proceso que sea eficiente y capaz de aprovechar estas corrientes olefínicas.

1.3. Oligomerización de olefinas ligeras

La oligomerización de olefinas ligeras (C_2 - C_7) representa una importante ruta industrial para la producción de olefinas de mayor peso molecular, empleadas en la obtención de combustibles líquidos, lubricantes, plásticos, medicamentos, colorantes, detergentes, aditivos y otros productos químicos de interés.^{22, 23} En este proceso, el monómero se combina para formar un dímero, trímero, tetrámero, etc en presencia de un catalizador ácido.

Cabe destacar su uso para la obtención de combustibles líquidos debido a su versatilidad para la producción de corrientes olefínicas en el rango de la gasolina (C_5 - C_{10}) y del diésel (C_{11} - C_{22}) tan solo modificando las condiciones de reacción y/o el catalizador empleado. De hecho, el uso de altas temperaturas (> 300 °C) y bajas presiones (≤ 30 bar) incrementa el rendimiento a fracciones de gasolina, mientras que el uso de bajas temperaturas y altas presiones favorece la formación de oligómeros más pesados pertenecientes a la fracción de diésel.²⁴ Así pues, ajustando los parámetros de operación del proceso se puede controlar el tamaño y el grado de ramificación de los oligómeros producidos, cuya distribución determinará el tipo y la calidad del producto obtenido y permitirá su ajuste en función de la demanda. Para ello, el uso de un catalizador eficiente y selectivo resulta crucial. Los catalizadores más habituales utilizados en este proceso son los catalizadores ácidos, como el ácido fosfórico soportado o las zeolitas, siendo estas últimas las que mejor comportamiento catalítico han mostrado para esta reacción.

En los siguientes apartados se presenta una breve reseña de los procesos industriales de oligomerización, seguida de una descripción más

detallada de los tipos de catalizadores empleados para esta reacción. En último lugar se describe el mecanismo seguido en función del catalizador utilizado.

1.3.1. Procesos industriales de oligomerización de olefinas ligeras

En refinería, los primeros procesos de oligomerización fueron desarrollados a partir de 1935 y tenían como objetivo la producción de gasolina con un alto número de octano. Para ello era necesario obtener una mezcla de olefinas ramificadas con un punto de ebullición inferior a 180 °C. Posteriormente, el proceso comenzó a ser de interés para la producción de destilados medios como el diésel, caracterizados por una mezcla de olefinas de mayor peso molecular y con menor grado de ramificación. En este sentido se han clasificado los procesos industriales en función de la fracción obtenida: gasolina, diésel o jet fuel. En la Tabla 1.1 se muestran algunos de los procesos más relevantes para la oligomerización de olefinas ligeras y a continuación se hará una breve mención de cada uno de ellos.

Tabla 1.1 Procesos industriales para la producción de combustibles líquidos mediante la oligomerización de olefinas ligeras ²⁵⁻²⁷

| Catalizador | Proceso | Empresa | Aplicación |
|---------------------------------|----------------|----------------|--------------------|
| Ácido Fosfórico Soportado (SPA) | CatPoly | UOP | Gasolina, jet fuel |
| | InAlk | UOP | Gasolina |
| Aluminosilicatos | Polynaphtha | IFP | Diesel |
| | Selectopol | IFP | Gasolina |
| | Octol | Hüls, UOP | Gasolina |
| Resinas de intercambio | NexOctane | Fortum Oy, KBR | Gasolina |
| | MOGD | ExxonMobil | Diesel |
| | COD | PetroSA | Diesel |
| Zeolitas | EMOGAS | ExxonMobil | Gasolina, jet fuel |

El primer proceso industrial de oligomerización de olefinas en presencia de catalizadores fue desarrollado en 1935 por Honeywell UOP para la producción de gasolina.²⁸ Este proceso, denominado Catpoly, permite convertir un amplio rango de olefinas comprendidas entre el etileno y el penteno en una mezcla de oligómeros con puntos de ebullición pertenecientes al corte de la gasolina. Para ello, utiliza un catalizador de ácido fosfórico soportado sobre sílice Kieselguhr, también denominado ácido fosfórico soportado (SPA). El proceso Catpoly, que se sigue utilizando a día de hoy, opera a temperaturas comprendidas entre 180– 250 °C y a presiones entre 30-40 bares. Los productos obtenidos se caracterizan por ser muy ramificados y adecuados para añadir directamente

al pool de gasolina debido a su alto RON y MON. Sin embargo, la calidad final de los productos obtenidos depende fuertemente de las condiciones de reacción y de la composición del alimento entre otros.²⁶

Otro proceso industrial, basado en el anterior, y desarrollado también por *Universal Oil Products Company* (UOP), es el proceso InalkTM (alquilación indirecta), proceso que consigue maximizar la producción de iso-octeno a partir de la reacción de oligomerización de corrientes ricas en iso-butileno con olefinas ligeras (C₃-C₅). También emplea catalizadores de SPA y requiere de temperaturas inferiores al CatPoly. El producto obtenido en el proceso InAlk se hidrogena de forma que se conseguirá un corte de gasolina con elevado RON y MON libre de azufre, olefinas o aromáticos.²⁷

29

Otro tipo de materiales utilizado a escala industrial como sustituto del catalizador SPA en el proceso de oligomerización es el de los catalizadores basados en sílica-alumina amorfa (ASA). Fue en 1970 cuando se comercializó el primer proceso basado en estos catalizadores, denominado Polynaphtha y desarrollado por el *Institute Français du Pétrol*, ahora Axens IFP. En este proceso, las olefinas ligeras C₃-C₄ se convierten en gasolina y destilados medios a temperaturas próximas a 200 °C y a presiones de 60 bar.²⁷ Una variante de este proceso es el proceso Selectopol en el que se produce la oligomerización selectiva del isobuteno presente en un corte de C₄ empleando un catalizador de sílice-alúmina amorfa menos ácida.³⁰

La montmorillonita también ha sido utilizada como catalizador en el proceso industrial Octol. Este proceso fue diseñado por Hüls y UOP para la producción de octenos con distinto grado de ramificación a partir de butenos utilizando dos tipos de catalizadores. El catalizador Octol A favorece la formación de productos más ramificados por lo que será más

adecuado para su aplicación en la obtención de combustibles. En cambio, el catalizador Octol B se emplea en la síntesis de oligómeros más lineales para aplicaciones químicas.²⁶

La dimerización de corrientes olefínicas C₄ ricas en isobutenos tiene interés por el elevado octanaje del producto obtenido, isoocteno, cuya adición a la gasolina permite mejorar su calidad. En esto se basa el proceso Nexoctane, que emplea resinas de intercambio iónico como catalizadores, a temperaturas comprendidas entre 150-220 °C y a presiones entre 10 y 80 bar para la obtención de iso-octano e iso-octeno. Este proceso consta de un proceso de dimerización y otro de hidrogenación, de forma que el iso-octeno es hidrogenado a iso-octano. El resultado es una mezcla de iso-octano e iso-octeno con unas características adecuadas para su mezclado en gasolina.³¹

Entre los años 1970 y 1980 Mobil propone como alternativa al ácido fosfórico el uso de la zeolita ZSM-5 para llevar a cabo el proceso MOGD (*Mobil olefin to gasoline and distillate*). En este proceso (Figura 1.6) las olefinas ligeras C₃-C₄ procedentes del proceso FCC son convertidas en gasolina, queroseno y diésel empleando varios reactores en serie en el que modificando las condiciones de operación es posible ajustar la relación entre gasolina y destilados medio. Cuando el objetivo es aumentar la selectividad a diésel se requiere de temperaturas moderadas y altas presiones, y operando en estas condiciones es posible obtener un número de cetano superior a 50 una vez hidrogenado el producto.³²

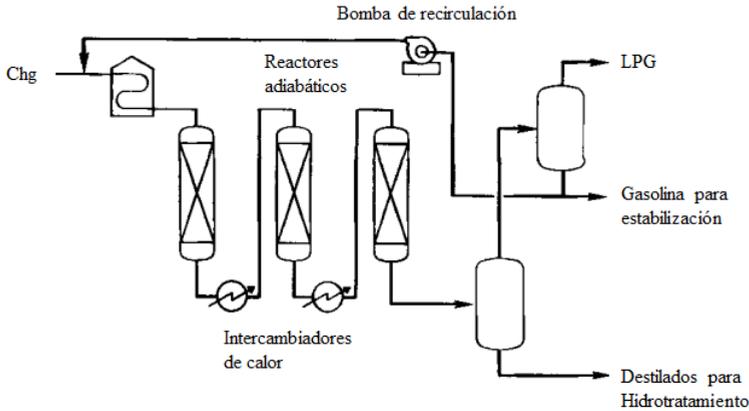


Figura 1.6 Esquema del Proceso MOGD (*Mobil olefin to gasoline and distillate*)³³

Más tarde, Lurgi desarrolló el proceso COD (*Conversion of olefins to Distillate*), una tecnología similar al proceso MOGD, en el que se produce diésel a partir de corrientes olefínicas procedentes del proceso de Fischer-Tropsch. Este proceso utiliza un catalizador comercial fabricado por Süd-Chemie, el COD-9, basado en zeolita HZSM-5, que presenta un elevado rendimiento a diésel con un número de cetano de 52-54, después de la hidrogenación del producto, cuando se emplean temperaturas comprendidas entre 200-300 °C y presiones de 45 bar.²⁷ Debido a su interés para la producción de destilados medios, este proceso fue incorporado por Lurgi dentro de un proceso denominado MtSynfuel. En este proceso en una primera etapa se convierte el metanol en olefinas ligeras y posteriormente estas son oligomerizadas produciendo destilados medios.³⁴

Siguiendo con los procesos industriales en los que se emplean zeolitas como catalizadores, en 2005 se presenta el proceso EMOGAS

(*ExxonMobil Olefins to Gasoline*) desarrollado por ExxonMobil como sustitución del clásico proceso PolyCat. En EMOGAS se emplean zeolitas tipo H-ZSM-22 o H-ZSM-57 como catalizadores. De nuevo es posible obtener gasolina, diésel o jet fuel en función de la configuración de la unidad de proceso.²⁷ La distribución del número de carbonos obtenida con estos catalizadores es similar a la obtenida con el catalizador SPA pero cambia la distribución de los isómeros. Cabe destacar que la vida útil para este catalizador es de un año en ausencia de compuestos nitrogenados.

1.3.2. Catalizadores empleados en oligomerización de olefinas ligeras

En base a los procesos industriales anteriormente descritos se ha desarrollado una amplia investigación para la mejora de estos catalizadores con el objetivo de que sean más eficientes y eficaces. De hecho, a día de hoy, la oligomerización de olefinas ligeras sigue siendo un proceso de elevado interés y objeto de numerosas publicaciones.

En este apartado se ha recopilado los catalizadores heterogéneos más relevantes que han sido investigados para la oligomerización de olefinas ligeras C₃-C₇, clasificándolos en catalizadores no zeolíticos y zeolíticos.

1.3.2.1. Catalizadores no zeolíticos

Ácido fosfórico soportado

Como se ha citado anteriormente, el catalizador de ácido fosfórico fue el primer catalizador comercial para la oligomerización de olefinas, apto

para convertir butenos en trimetilpentenos obteniéndose gasolina con un alto número de octano. Dicho catalizador se obtiene combinando ácido fosfórico (H_3PO_4) con materiales silíceos tales como las tierras diatomeas o kieselguhr, sílices sintéticas o con cuarzo seguido por extrusión.³⁵ El soporte más utilizado es el Kieselguhr, y el catalizador se obtiene mezclando un 85 % de ácido con Kieselguhr seguido por una calcinación a temperaturas comprendidas entre 180 °C y 300 °C. Durante esta reacción entre el H_3PO_4 y el soporte se forma una serie de fases cristalinas de fosfatos de silicio (SiP_2O_7 y $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$) y fosfatos de hidrógeno. Sin embargo, puesto que la fase activa en la reacción de oligomerización de olefinas es una mezcla de ácidos orto-fosfóricos y piro-fosfóricos, es necesario hidratar el ácido fosfórico soportado para hidrolizar los fosfatos de silicio formados durante la calcinación. El ortofosfato es la fase activa en la reacción y el pirofosfato se relaciona con la fortaleza ácida y por tanto con la vida del catalizador. La distribución de estas especies estará influenciada tanto por la temperatura como por el grado de hidratación de catalizador ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$), dos factores que determinarán, por tanto, su actividad y selectividad en la reacción. Así pues, a temperaturas y grados de hidratación elevados se reduce la selectividad hacia la fracción de diésel, mientras que un bajo grado de humedad tiene como resultado una distribución de productos muy amplia debido a que se favorecen reacciones de craqueo, isomerización y copolimerización.²⁷ Prisloo reportó un aumento en la selectividad a diésel en la oligomerización de propeno cuando el pirofosfato es la especie mayoritaria, lo que se relaciona con bajos niveles de hidratación.³⁶

A pesar de su aplicación a nivel industrial, el uso de este catalizador presenta una serie de desventajas asociadas a su corto tiempo de vida y a

que provoca pérdidas de presión en el reactor debido a la desintegración de los pellets, lo que implica que solo se puedan utilizar durante unos 6 meses dependiendo de las condiciones de operación. Además, no se pueden regenerar y al provocar corrosión se hace necesaria una buena gestión de residuos con el objetivo de evitar problemas medioambientales ante la imposibilidad de regenerar el catalizador para su posterior uso.²⁶

Materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos se caracterizan por una estructura amorfa, no cristalina, y con diámetros de poro comprendidos entre los 2 y 50 nm. Los sólidos mesoporosos, que pueden ser ordenados (MCM-41) y desordenados ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) en su mesoestructura, presentan menos problemas difusionales e impedimentos estéricos que los materiales microporosos. Esta característica, junto a su elevada área superficial, les convierte en una opción interesante para ser utilizados como catalizadores en aquellas reacciones que impliquen la formación de oligómeros pesados.

El interés en el uso de aluminosilicatos amorfos (ASA) radica, entre otras características, en su mayor estabilidad térmica con respecto a materiales como el SPA o las resinas, lo que permite que sean regenerados por combustión del coque. Además, estos catalizadores son baratos de obtener y pueden trabajar durante meses cuando se opera a temperaturas comprendidas entre los 150 y 250 °C. Han demostrado una alta actividad catalítica en el proceso de oligomerización formando preferentemente oligómeros ramificados debido a su estructura amorfa mesoporosa. Arno de Klerk demostró que, mediante el empleo de ASA en la oligomerización de fracciones $\text{C}_3\text{-C}_6$ procedentes del proceso Fischer-Tropsch, es posible

obtener rendimientos a destilados medios del 65-70 % a 180 °C.³⁷ Además, los materiales ASA permiten cierta cantidad de impurezas y/o /contaminantes en la alimentación, como CO, NH₃, H₂S y tiofenos, sin que su presencia afecte a su comportamiento catalítico.

Además de los aluminosilicatos amorfos (ASA) tradicionales, los aluminosilicatos amorfos ordenados como Al-SBA-15, Al-MCM-41, Al-TUD-1 y Al-MTS también resultaron ser activos en la reacción de oligomerización.³⁸⁻⁴¹ Entre ellos cabe destacar el material MCM-41, sintetizado por primera vez por la compañía Mobil en 1992 y que se caracteriza por estar formado por canales tubulares unidireccionales no interconectados, dispuestos en paralelo siguiendo una simetría hexagonal. La incorporación de aluminio a esta estructura mesoporosa (Al-MCM-41) da lugar a la formación de centros ácidos Lewis y Brønsted, análogos a los que presentan los materiales zeolíticos. Sin embargo, debido a su tamaño de poro estos materiales carecen de selectividad de forma en la oligomerización de olefinas ligeras y darán lugar a productos más ramificados.

Catani y col. investigaron la actividad de este tipo de materiales, con relaciones Si/Al de 10, 20 y 70, en la oligomerización de olefinas C₂, C₄ y C₅. Los resultados mostraron una transformación de las olefinas C₄ y C₅ con una elevada selectividad a hidrocarburos dentro de la fracción del diésel. En cuanto al etileno, ninguno de los materiales mostró actividad alguna. Estos mismos autores concluyeron, además, que la presencia de pequeñas cantidades de metal (Ni, Rh y Pt) en la MCM-41 no tiene efecto alguno sobre la conversión y selectividad obtenida en el proceso de oligomerización de C₄ y C₅.³⁹

Resinas de intercambio iónico

Numerosos estudios han descrito el uso de resinas de intercambio iónico como catalizadores activos para el proceso de oligomerización de olefinas, por ejemplo, para la oligomerización de butenos a gasolinas de alto octanaje. Estos materiales están formados por una matriz y por un grupo funcional. La matriz se obtiene a partir de la polimerización de monómeros, cuya naturaleza, proporción y longitud de la cadena tendrá influencia en las propiedades de la misma. En cuanto al grupo funcional éste se incorporará a la matriz y será responsable de la actividad catalítica. De hecho, en función del tipo de grupo ácido incorporado ($-\text{SO}_3$, $-\text{COOH}$) las resinas de intercambio iónico tendrán una fortaleza ácida diferente (0,43-5,62 eq H^+ Kg^{-1} capacidad ácida) y, por consiguiente, diferente actividad catalítica.⁴² Las resinas de intercambio iónico han sido ampliamente estudiadas como catalizadores para la conversión de isobuteno en aditivos para la gasolina, y los grupos sulfónicos se consideran los grupos funcionales activos más adecuados.⁴³

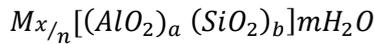
La principal desventaja de las resinas es su rápida desactivación a altas temperaturas y su baja estabilidad térmica, lo que hace inviable su regeneración mediante procesos de calcinación. Además, aunque estos catalizadores puedan ser regenerados mediante procesos de lavado con un disolvente adecuado (por ejemplo: butano), su actividad será inferior a la de la resina fresca y presentará mayor velocidad de desactivación.⁴⁴

1.3.2.2. Catalizadores zeolíticos

Las zeolitas son silicatos o aluminosilicatos cristalinos microporosos de origen natural o sintético y de composición variable, cuya estructura primaria está compuesta por átomos de silicio y aluminio, formando

tetraedros interconectados por sus vértices mediante átomos de oxígeno comunes (TO_4 , T= Si o Al). Estos tetraedros constituyen las unidades estructurales primarias, que al unirse forman distintos poliedros formando así las estructuras secundarias, cuya combinación da lugar a una gran variedad de estructuras microporosas con canales y cavidades de dimensiones moleculares.

La fórmula química por celda unidad está definida mediante la siguiente expresión:



donde M es generalmente un catión de valencia n perteneciente al grupo de los alcalinos (Na^+ , K^+ , ...), alcalinotérreos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) o bien un catión orgánico (NR_4^+), m es el número de moléculas de agua y la suma de $a+b$ se corresponde con el número de tetraedros por celda unidad.

La estructura de una zeolita compuesta únicamente por tetraedros de SiO_4 es electrónicamente neutra; sin embargo, cuando un Si^{4+} es sustituido isomórficamente por un catión trivalente Al^{3+} se crea una carga negativa en la red que es compensada por un protón, generando así centros ácidos Brönsted. Por tanto, en función de la composición química de estos materiales (variando la relación Si/Al) se podrá controlar tanto el número de centros ácidos como su fuerza ácida.

Una de las características principales de estos materiales, constituidos por un sistema de canales (poros) y cavidades de dimensiones moleculares, es su capacidad para actuar como tamiz molecular. El diámetro del canal, determinado por el número de tetraedros que lo forma, permitirá acceder al interior del sistema microporoso sólo a aquellas moléculas que tengan una forma y tamaño inferior a dicho diámetro, y variará según la estructura

de la zeolita. En función de la disposición de sus canales a lo largo de las tres direcciones espaciales, las zeolitas pueden clasificarse como mono-, bi- o tri-direccionales dependiendo de si presentan uno, dos o tres canales con diferente dirección en el cristal. Por otro lado, según el número de tetraedros que componen los anillos que conforman estos canales se pueden clasificar en:

- Zeolitas de poro pequeño, con canales delimitados por anillos de 8 tetraedros (8 MR) y un diámetro de poro aproximado de 4 Å.
- Zeolitas de poro medio, con canales delimitados por anillos de 10 tetraedros (10 MR) y un diámetro de poro aproximado de 5.5 Å.
- Zeolitas de poro grande, con canales delimitados por anillos de 12 tetraedros (12 MR) y un diámetro de poro aproximado de 6.5 Å.
- Zeolitas de poro extra-grande, con canales formados por anillos de más de doce tetraedros y un diámetro de poro superior a 7 Å.

Desde el punto de vista industrial, las zeolitas presentan un gran interés por su aplicación en numerosos campos y procesos como adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores. Su importancia radica en sus propiedades, entre las que cabe destacar:

- Elevada capacidad de adsorción.
- Elevada superficie específica.
- Capacidad de intercambio iónico.
- Propiedades ácidas.

- Pueden actuar como tamices moleculares debido a su estructura de poros, con canales y/o cajas de dimensiones moleculares.
- Posibilidad de incorporar a la estructura zeolítica diferentes especies metálicas.
- Presentan una gran estabilidad hidrotérmica, química y mecánica.
- Pueden ser regeneradas para su posterior reutilización.

Gracias a sus buenas propiedades ácidas y a su selectividad de forma, las zeolitas son uno de los catalizadores más estudiados para la oligomerización de olefinas. De hecho, comparando los materiales zeolíticos con otros catalizadores empleados a escala industrial como, por ejemplo, el ácido fosfórico soportado, los primeros tienen una serie de ventajas como la de ser medioambientalmente más respetuosos y más estables en un amplio rango de temperaturas, lo que permite su regeneración. Además, el empleo de catalizadores zeolíticos permite procesar corrientes olefínicas de cualquier tipo, sin requerir un mínimo de purificación.²² Su principal ventaja con respecto al resto de materiales empleados en oligomerización, es la posibilidad de controlar la distribución de productos hacia fracciones de gasolinas o de destilados medios (diésel o queroseno) mediante una selección adecuada de la estructura de zeolita y de las condiciones de reacción. Ahora bien, uno de los inconvenientes de estos materiales es la desactivación de sus centros activos por deposición de coque y los posibles problemas difusionales asociados a la formación de oligómeros voluminosos.

A continuación se realiza una breve descripción de los materiales zeolíticos empleados en la oligomerización de olefinas ligeras, clasificándolos en función del tamaño de poro, tal y como se resume en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Dimensiones y características de zeolitas estudiadas para el proceso de oligomerización de olefinas ligeras

| Zeolita | Estructura | | | Dimensiones poro (Å) |
|--------------------|-------------------|-----|-------|-----------------------------|
| Poro medio | | | | |
| ZSM-5 | MFI | 3-D | 10 MR | 5.1 x 5.5 |
| | | | 10 MR | 5.3 x 5.6 |
| ZSM-22 THETA-1 | TON | 1-D | 10 MR | 5.1 x 5.7 |
| ZSM-23 | MTT | 1-D | 10 MR | 4.5 x 5.2 |
| EU-1 | EUO | 1-D | 10 MR | 4.1 x 5.4 |
| ZSM-57 | MFS | 2-D | 8 MR | 3.3 x 4.8 |
| | | | 10 MR | 5.1 x 5.4 |
| Ferrierita | FER | 2-D | 8 MR | 3.2 x 4.8 |
| | | | 10 MR | 4.2 x 5.4 |
| ZSM-11 | MEL | 1-D | 10 MR | 5.3 x 5.4 |
| Poro grande | | | | |
| Y | FAU | 3-D | 12 MR | 7.4 x 7.4 |
| Beta | BEA | 3-D | 12MR | 6.6 x 6.7 |
| | | | 12MR | 6.6 x 6.7 |
| | | | 12MR | 5.6 x 5.6 |
| Mordenita | MOR | 1-D | 8 MR | 2.6 x 5.7 |
| | | | 12 MR | 6.5 x 7.0 |

Zeolitas de poro medio

Los principales estudios se han centrado en el empleo de la zeolita ZSM-5 (MFI) como catalizador para la oligomerización de olefinas ligeras, debido a que fue la primera zeolita utilizada a nivel industrial. La ZSM-5 es una zeolita de poro medio caracterizada por presentar un sistema tridimensional de canales interconectados entre sí, uno sinusoidal y el otro rectilíneo.

El uso de esta zeolita supuso un avance hacia la producción de destilados medios con alto número de cetano, pues permitía la formación de oligómeros con un reducido número de ramificaciones cuya estructura estaba formada principalmente por cadenas olefínicas monometil ramificadas. Esta selectividad está asociada a la propia geometría de los poros de la ZSM-5 que restringe la formación de oligómeros más ramificados. Estos resultados fueron reportados por Datema y col., que determinaron mediante resonancia magnética nuclear que los productos y su grado de ramificación dependían tanto de la estructura como de las dimensiones de los poros de la zeolita utilizada. Para ello compararon una zeolita de poro medio (ZSM-5) con zeolitas de poro grande (H-Y, H-MOR), observando cómo un aumento de tamaño de poro conllevaba un aumento del grado de ramificación.⁴⁵

Por otro lado, la actividad y selectividad de este catalizador depende en gran medida de las condiciones de reacción. De hecho, cuando se trabaja a altas temperaturas ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) y a bajas presiones ($<30\text{ bar}$) se obtiene una distribución de productos en el rango de la gasolina. Esta tendencia está asociada con que a altas temperaturas se ven favorecidas las reacciones secundarias como el craqueo, copolimerización y desproporción. Sin embargo, a temperaturas moderadas y altas presiones se favorece la

formación de oligómeros en la fracción del diésel.⁴⁶ En otro trabajo Coelho y col. estudiaron el efecto de las condiciones de operación en la oligomerización de 1-buteno con ZSM-5 (Si/Al=15) a presión atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 150 y 250 °C, obteniendo una selectividad del 86 % a C₈⁺ a 200 °C.⁴⁷

La acidez de la zeolita también ha demostrado tener un efecto significativo en la composición del producto de oligomerización final y en la vida útil del catalizador. De hecho, una reducción en la densidad de centros ácidos Brönsted resulta en un menor rendimiento a productos en la fracción del diésel.^{24, 48}

Una característica a destacar de las zeolitas ZSM-5 es que han demostrado una resistencia a la desactivación por deposición de coque superior a la de otras zeolitas de similar acidez, hecho relacionado precisamente con el impedimento estérico que impone su estructura a la formación de compuestos poliaromáticos en el interior de los poros.⁴⁹⁻⁵¹ No obstante, en este caso la desactivación del catalizador se produce por el bloqueo de los canales por productos voluminosos generados durante el proceso de oligomerización.

Puesto que la actividad y selectividad en la reacción de oligomerización se ve más afectada por la difusión de los oligómeros que por las condiciones de reacción, se ha estudiado la mejora de dicha difusión reduciendo el tamaño de cristal y adecuando la densidad de centros ácidos. En esta línea, Corma y col. llevaron a cabo un extenso estudio en el que evaluaron zeolitas ZSM-5 con diferente densidad de centros ácidos y tamaños de cristal en el proceso de oligomerización de corrientes de propileno y 1-penteno llevadas a cabo en un reactor de lecho fijo a temperaturas moderadas (200 °C) y a presiones altas (40 bar). A partir de

los resultados concluyeron que la reducción del tamaño de cristal (< 200 nm) y una elevada densidad de centros ácidos Brønsted conduce a altas conversiones de la olefina y a una mayor estabilidad frente a la desactivación.²⁴ Más tarde, Popov y col. llevaron a cabo un estudio sobre la influencia del tamaño de cristal de la ZSM-5 (Si/Al=15) en el proceso de oligomerización de butenos, en el que emplearon un reactor de lecho fijo a altas temperaturas (300 °C) y a bajas presiones (15 bar). Sus resultados demostraban que una reducción del tamaño de cristal de 3 a 0.2 μm provocaba un aumento de un orden de magnitud en la conversión inicial y un aumento en la formación de oligómeros más ligeros. No obstante, también registraron una mayor formación de coque.⁵²

Otra estrategia para mejorar la accesibilidad y difusión en las zeolitas es la creación de mesoporosidad mediante métodos post-síntesis. Moon y col. demostraron que las ZSM-5 mesoporosas eran más selectivas a C₁₀⁺ en el rango de queroseno (combustibles para aviones) en la oligomerización de C₂ y C₆.⁵³ Silva y col. probaron una serie de zeolitas jerarquizadas obtenidas mediante tratamientos post-síntesis con NaOH, HCl o ácido oxálico en la oligomerización de 1-buteno a 200 °C y 30 bar. Los resultados obtenidos demostraron que la creación de mesoporosidad y una densidad de centros ácidos intermedia supone un aumento considerable de la conversión, así como un aumento en la proporción de oligómeros de cadena larga, pertenecientes a la fracción de diésel.⁵⁴

A parte de la ZSM-5, la zeolita ZSM-22 (TON) también se emplea como catalizador a escala industrial en el proceso EMOGAS. Martens y col. emplearon esta zeolita unidireccional (TON) para la oligomerización de propileno a presiones y temperaturas moderadas (7 bar y 180-250 °C) obteniendo conversiones comprendidas entre 53 y 98 % con selectividades

superiores al 70 % a dímeros y trímeros. Sus resultados demostraron que los estrechos poros sin intersecciones de esta zeolita favorecen la formación preferente de trímeros lineales monoramificados.⁵⁵ Esta misma tendencia se ha descrito para otras zeolitas de poro medio unidimensionales como la ZSM-23 (MTT) y EU-1 (EUO). Todas ellas resultaron ser adecuadas para producir oligómeros en la fracción del diésel al reducir el grado de ramificación de los productos y la formación de aromáticos.⁴⁸ Sin embargo, estas zeolitas presentan problemas difusionales debidos, en muchos casos, a la propia morfología de sus cristales, que crecen en forma de varillas y/o agujas. Esto implica un transporte lento desde o hacia los centros activos y un bloqueo rápido de los canales, inhabilitando los centros ácidos ubicados en los poros y ocasionando, por tanto, una rápida desactivación. Tal y como se ha comentado anteriormente, una posible mejora en la difusión de los productos es mediante la creación de mesoporosidad. En esta línea, Corma y colaboradores generaron mesoporosidad mediante tratamientos de desilicación-desaluminación aplicados a la zeolita monodireccional Tetha-1 (zeolita con topología TON e isoestructural a la ZSM-22) con el objetivo de determinar el efecto sobre la actividad catalítica en la reacción de oligomerización de olefinas. Observaron que una combinación optimizada y controlada de tratamientos de desilicación básica y tratamientos con ácido oxálico daban como resultado una mejora de la vida útil de la zeolita y una mayor selectividad a oligómeros lineales o monometil ramificados pertenecientes a la fracción del diésel.⁵⁶

Las zeolitas bidimensionales de poro medio como la ZSM-57 (MFS) también han mostrado una elevada actividad catalítica en la oligomerización de olefinas. Martens y col. realizaron un estudio

comparativo de diferentes zeolitas ácidas (ZSM-57, Beta, Ferrierita, ZSM-11, ZSM-22, MCM-22 y ZSM-5) para la reacción de oligomerización de 2-buteno a 80 °C. Estos autores observaron una mayor estabilidad y actividad catalítica de la zeolita ZSM-57 en comparación al resto de zeolitas, hecho que atribuyeron a la particular estructura lobular del poro de esta zeolita, capaz de suprimir las reacciones de transferencia de hidrógeno, dando como resultado una elevada conversión de la olefina (89 %) y una elevada selectividad hacia dímeros (85.7 % de C₈).⁵⁷

La similitud de la zeolita ZSM-57 con la zeolita Ferrierita (FER), ambas con tamaño de poro comparable, ha llevado al estudio de este catalizador en el proceso de oligomerización de olefinas ligeras.⁵⁸⁻⁶⁰ La ferrierita ha resultado ser un catalizador potencial para la oligomerización de isobuteno, mostrando mayor estabilidad y selectividad a trímeros que las zeolitas ZSM-5 y Mordenita.⁵⁸ Kim y colaboradores llevaron a cabo un extenso estudio para comprender el mecanismo de la reacción de oligomerización de buteno con Ferrierita, cuyos resultados demostraron que la selectividad a productos de oligomerización se maximizaba por debajo de los 200 °C y como por encima de dicha temperatura se veían favorecidas las reacciones de craqueo y transferencia de hidruro dando lugar a olefinas, parafinas y aromáticos.⁵⁹ Celik y colaboradores reportaron un comportamiento singular de la FER respecto al comportamiento de las zeolitas MFI, FAU, BEA, y MOR, mostrando una elevada actividad y selectividad hacia la dimerización de penteno con baja contribución de las reacciones secundarias de craqueo.⁶⁰

Zeolitas de poro grande

Finalmente, también se han llevado a cabo diversos estudios acerca del uso de las zeolitas de poro grande en la reacción de oligomerización de olefinas para la obtención de combustibles líquidos. Entre ellas cabe destacar el uso de las zeolitas Mordenita (MOR), Y (USY), y Beta (BEA).

O'Connor y colaboradores mostraron en su estudio que la falta de selectividad de forma de la estructura FAU conlleva una baja selectividad a oligómeros de cadena larga lineales.⁶¹ Ocelli y col. llegaron a unas conclusiones similares al realizar un estudio comparativo con zeolitas de diferente tamaño de poro, entre ellas la boralita, ofretita, HY, mordenita y ZSM-5.

Varios estudios se centraron en la generación de mesoporosidad en zeolitas de poro grande y en su efecto en la actividad catalítica de oligomerization de olefinas. Chang y colaboradores, con el objetivo de mejorar la eficiencia de las zeolitas Y en el proceso de oligomerización de isobuteno, llevaron a cabo un estudio con zeolitas Y dealuminizadas con vapor. Concluyeron que el tratamiento con vapor a 600 °C de la zeolita Y provoca un aumento en la estabilidad y en la selectividad a trímeros y tetrámeros.⁶² El grupo de Corine estudió el comportamiento de una mordenita desilicada, y observó que la generación de mesoporosidad intracristalina y la disminución del tamaño de los cristales tras el tratamiento daba lugar a una mejora significativa de la estabilidad y actividad del catalizador en la oligomerización de pentenos. La distribución de productos obtenida estaba desplazada hacia la formación de oligómeros más pesados en comparación a la mordenita sin tratar.⁶³

En términos generales, y a modo de conclusión, se podría decir que las zeolitas de tamaño de poro medio son más selectivas para la producción de diésel, ya que evitan en mayor medida la formación de oligómeros ramificados dando lugar a oligómeros lineales con elevado número de cetano; mientras que las zeolitas de poro grande favorecen la formación de productos ramificados y más ligeros.

1.3.3. Mecanismo de reacción

Como hemos visto hasta ahora, los catalizadores más utilizados para el proceso de oligomerización son los sólidos ácidos, y su uso implica que la reacción ocurra mediante un mecanismo de carbocationes.^{22, 64} No obstante, el empleo de un catalizador ácido sólido u otro determinará el intermedio formado y, por tanto, el producto final obtenido.

Para los materiales zeolíticos el mecanismo se inicia en un centro ácido Brønsted y consta de las siguientes etapas fundamentales (ver Figura 1.7):

1. Protonación de un alqueno por un centro ácido formando un ión alquil-carbenio.
2. Reacción del ion alquil-carbenio con una segunda molécula de alqueno (propagación) formando el ion carbenio intermedio correspondiente.
3. Posible reacción del carbocati3n formado en el paso anterior con un tercer alqueno.

- Desorción del intermedio, dando como resultado una olefina de mayor peso molecular que la de partida y la restauración del centro ácido original.

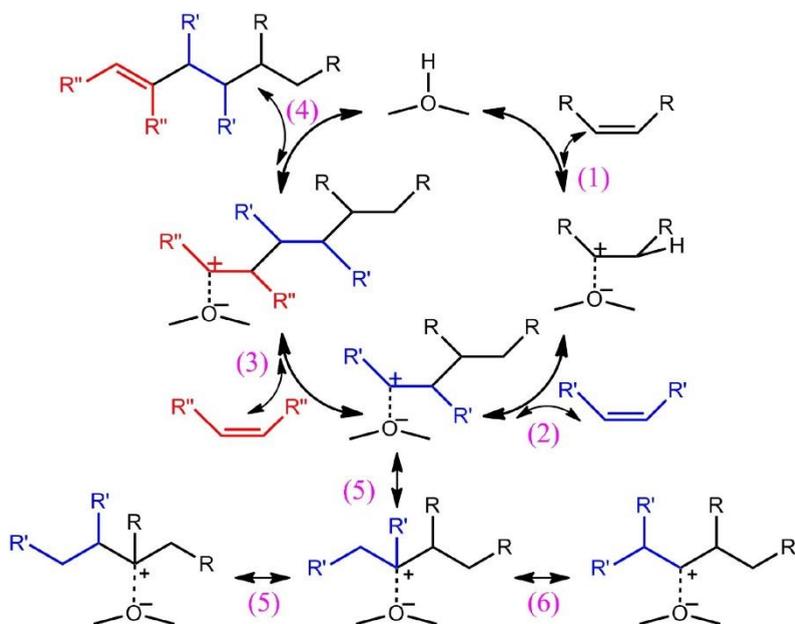


Figura 1.7 Mecanismo ion carbenio seguido por oligomerización de olefinas en presencia de catalizadores ácidos³⁵

Por otro lado, en estos centros ácidos Brönsted pueden tener lugar otras reacciones secundarias como las de transferencia de hidrógeno, de craqueo y de isomerización. Esto da lugar a una mezcla compleja de hidrocarburos con un número de carbonos no múltiplo de la olefina de partida, alejándose por tanto de lo que se conoce como “oligomerización verdadera”, y dando lugar a la denominada hetero-oligomerización.

Cuando el catalizador usado es el ácido fosfórico soportado (SPA), el mecanismo no implica un verdadero carbocatión derivado del ácido, sino la formación de un éster de ácido fosfórico con una interacción significativa entre la olefina protonada catiónica y el fosfato aniónico (ver Figura 1.8). La estabilidad del éster intermedio va a determinar tanto los reordenamientos como la adición del segundo alqueno.⁶⁵ Además, debido a la interacción entre las olefinas y el ácido fósforico, la reactividad de las primeras no sólo estará determinada por la estabilidad del carbocatión sino también por la estabilidad del éster.

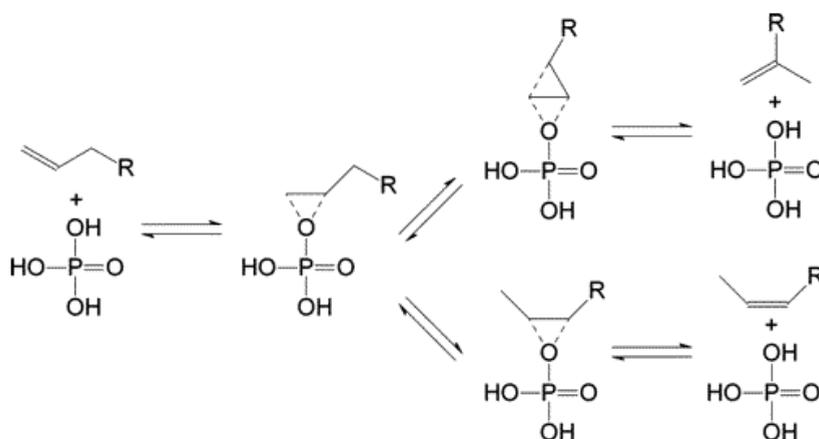


Figura 1.8 Mecanismo formación éster intermedio con el catalizador SPA⁶⁵

1.4. Isomerización de n-buteno

Tal y como se ha comentado en la introducción, la refinería se enfrenta a la necesidad de aumentar constantemente la calidad de la gasolina, y de

cumplir, al mismo tiempo, con los crecientes requisitos ambientales actuales. Para cumplir con estos requisitos es necesario buscar nuevos aditivos y mezclas de combustibles que permitan incrementar el octanaje de las gasolinas. En este sentido, se ha propiciado el uso de compuestos oxigenados como los éteres terciarios; en especial el metil terbutil éter (MTBE) y el etil-tert butil éter (ETBE). Sin embargo, el MTBE causa problemas medioambientales y aunque en Asia se siga empleando en la mejora de gasolinas, su uso está prohibido en varios países.⁶⁶ Estos inconvenientes han propiciado el uso de otros aditivos alternativos, como el isoócteno,^{31,67} un aditivo apto para la mejora de la gasolina debido a su elevado índice de octanaje, su baja presión de vapor Reid y la ausencia de aromáticos y azufre.⁶⁸ Para la obtención tanto de MTBE y ETBE como de isoócteno se requiere isobuteno como materia prima.

El isobuteno se puede obtener como subproducto en la unidad de craqueo catalítico (FCC) y en la unidad de craqueo con vapor (SC). En la unidad de FCC se consigue un 50.5 % en peso de olefinas C₄ empleando catalizadores zeolíticos, de las que sólo el 15 % es isobuteno. En el caso del SC, el isobuteno sólo representa un 32 % del 94 % de la corriente de butenos obtenida.⁶⁶ Puesto que la proporción de isobuteno obtenida mediante estos dos procesos no es suficiente para satisfacer la demanda actual, la reacción de isomerización de buteno representa una alternativa viable para la revalorización de la fracción de buteno procedente de las unidades de FCC, del craqueo con vapor o de fuentes renovables, aumentando así la producción de isobuteno, materia prima para diversos procesos; entre ellos para la producción de aditivos adecuados para la reformulación de gasolinas.

La isomerización de buteno también resulta de gran interés para producir el isobuteno necesario para la alquilación de isobutano, otro proceso dirigido a la producción de gasolina de alto octanaje.⁶⁹

Aunque los principales usos del isobuteno están dentro del sector de los combustibles (ver Figura 1.9), su producción ha recibido mucha atención en la última década al ser un producto intermedio en diversos procesos para la obtención de productos de alto valor para la industria, como el poliisobutileno y el caucho butílico, empleados en la fabricación de adhesivos, explosivos, máscaras de gas, etc. Otra aplicación importante del isobuteno es la producción de antioxidantes.⁷⁰

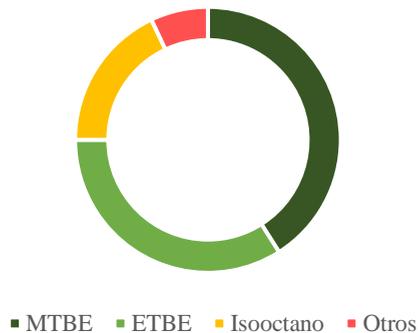


Figura 1.9 Compuesto derivados del isobuteno⁷⁰

La isomerización de 1-buteno es un proceso de reordenamiento molecular de la olefina lineal que da como resultado una olefina ramificada con el mismo número de carbonos. Esta reacción se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico, estado en el que co-existen los cuatro isómeros, 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno e isobuteno. Como se puede apreciar en la Figura 1.10, en la que se ha representado la variación

con la temperatura de la fracción molar de los cuatro isómeros en el equilibrio termodinámico, la mayor proporción de isobuteno se obtiene a bajas temperaturas, inferiores a 300 °C. No obstante, a bajas temperaturas están favorecidas las reacciones de oligomerización, por lo que para evitar estas reacciones no deseadas que compiten con la isomerización es necesario trabajar a temperaturas superiores; normalmente entre 350 - 400 °C.

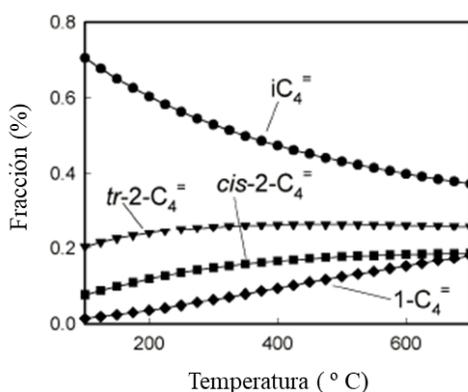


Figura 1.10 Distribución de isómeros del 1-buteno en función de la temperatura en equilibrio termodinámico⁷¹

A continuación, se presentará una breve reseña de los procesos industriales empleados en isomerización de 1-buteno, seguida por los catalizadores evaluados para esta reacción. Por último, se comentará el mecanismo de reacción.

1.4.2. Procesos industriales de isomerización de n-buteno

Varias compañías han propuesto el uso de catalizadores heterogéneos, basados bien en alúminas o en zeolitas, para la industrialización del proceso de isomerización de buteno.

Las alúminas térmicamente activadas o halogenadas constituyeron la primera generación de catalizadores a nivel industrial del proceso de isomerización de buteno. Uno de ellos, el proceso SISP-4, fue desarrollado por SnamProgetti en 1977. En este proceso, empleando alúmina silicada a una velocidad espacial de 2 h^{-1} es posible obtener rendimientos y selectividades a isobuteno del 30 % y del 75 % respectivamente.^{72, 73}

La compañía IFP también ha desarrollado un proceso de isomerización de butenos, el ISO-4, basado en el empleo de catalizadores tipo alúmina. El proceso ISO-4 se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 470-520 °C y requiere de la adición de vapor de agua para mejorar tanto la selectividad como la estabilidad del catalizador, con el que se consigue trabajar en torno a las 100 horas.⁷⁴

En 1991 la empresa Texas Olefins desarrolló en Houston la unidad de isomerización de buteno, conocida como proceso SKIP, con una producción de 228 mT/d de isobuteno. En este proceso se emplearon también catalizadores basados en alúminas en condiciones similares al proceso de IFP (ISO-4) con temperaturas comprendidas entre 480-550 °C y con inyección de vapor. Mediante este proceso se consiguió obtener conversiones del 35 %, con selectividades y rendimientos del orden del 80-85 % y del 28-30 % respectivamente. Sin embargo, presenta el inconveniente de que el catalizador solo es activo durante unas horas, siendo necesario una etapa de calcinación en aire para su regeneración.⁷⁴

Posteriormente la industria se decantó por el uso de catalizadores basados en zeolitas, debido a que estos materiales requieren menor temperatura de operación y, por tanto, trabajan en condiciones más favorables termodinámicamente. El proceso CDTech Isomplus (Figura 1.11) , desarrollado en 1992 por Lyondell Petrochemical, conseguía convertir n-butenos a isobuteno a 350 °C con conversiones cercanas a las del equilibrio, selectividades del 85-95 % y rendimientos del 37-40 % mediante el uso de la zeolita ferrierita (estructura FER).^{75 76} El proceso IsoTEX desarrollado por Texaco utiliza una ferrierita tratada como catalizador, con la que consigue aumentar la selectividad a isobuteno.

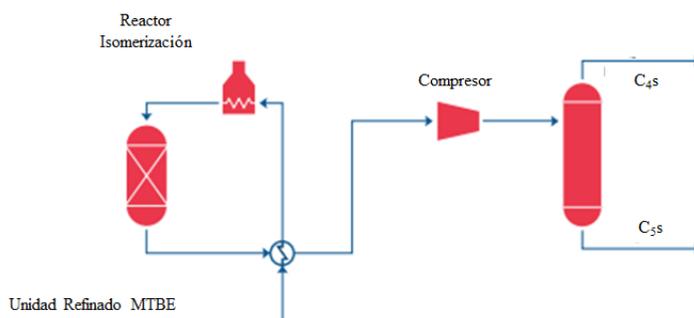


Figura 1.11 Esquema del Proceso CDTech ISOMPLUS⁷⁷

Además de la ferrierita también se han empleado industrialmente otras zeolitas de poro medio como catalizadores en el proceso de isomerización de butenos. En concreto, en el proceso ISOFIN desarrollado por Mobil-BP en 1992, se utiliza un catalizador ICAT-2 que puede contener al menos una de las siguientes zeolitas: zeolita Tetha-1 (TON), ZSM-22, ZSM-23 o MCM-22.⁷⁸ En este proceso la reacción se lleva a cabo a 350-430 °C y se

obtiene una selectividad del 88 % a isobuteno con rendimientos del 34 %. En 1992 UOP desarrolla el proceso BUTESOM en el que se emplea SAPO-11 como catalizador para el proceso de isomerización de butenos a isobuteno.⁷⁹

1.4.3. Catalizadores empleados en isomerización de n-buteno

Debido al gran interés industrial generado por el proceso de producción de isobuteno a partir de butenos lineales, numerosos grupos de investigación se han centrado en estudiar la actividad catalítica y la selectividad de materiales sólidos con centros ácidos, responsables de catalizar la isomerización.

En los siguientes apartados se presentan los catalizadores más empleados para esta reacción clasificándolos como catalizadores: no zeolíticos y zeolíticos.

1.4.3.1. Catalizadores no zeolíticos

Los primeros catalizadores que se emplearon en la reacción de isomerización de 1-buteno fueron los haluros metálicos, alúminas, alúminas fluoradas, alúminas silicadas y ácido fósfórico.^{72, 80} Estos catalizadores requieren de altas temperaturas (450-500 °C) para obtener buenas selectividades a isobuteno, condiciones en las que se evitan las reacciones de dimerización y oligomerización.

Cuando el proceso de isomerización de butenos emplea alúminas como catalizador, la reacción tiene lugar en los centros ácidos Brønsted cuya fortaleza y concentración estará determinada por la estructura del óxido, así como por su composición química. Los materiales η -alúmina y γ -alúmina mostraron ser selectivos en la reacción de isomerización, pero presentaban baja actividad, por lo que posteriormente se estudió la mejora de la actividad de estos catalizadores mediante la incorporación de halogenados.^{80, 81} Entre los posibles halogenados, cabe destacar la incorporación de flúor sobre la alúmina, que resultó en un aumento de la actividad manteniendo la selectividad a isobuteno. Esto se debe a que la incorporación de flúor modifica las propiedades ácidas incrementando el número total de centros ácidos Brønsted necesarios para llevar a cabo la reacción de isomerización. Con la incorporación óptima de fluor del 1 % en peso sobre alúmina se consigue obtener conversiones de 1-buteno del 33.5 % con una selectividad a isobuteno del 87 %. Una incorporación superior (>1 % en peso) conlleva una pérdida de selectividad a isobuteno como consecuencia de la excesiva cantidad de centros ácidos Brønsted incorporados, que actúan favoreciendo reacciones secundarias que provocan la coquización del catalizador.^{80, 82} Con el objetivo de reducir la formación de coque y aumentar así la selectividad a isobuteno de estos catalizadores se ha estudiado ampliamente la adición de vapor de agua durante la reacción. Esta estrategia para mejorar la selectividad a isobuteno fue estudiada por Szabo et al. y les permitió concluir que la coalimentación de agua provocaba una disminución en el número de centros ácidos activos o que disminuía su actividad, haciéndolos más selectivos.⁸³

Müller y colaboradores estudiaron el comportamiento catalítico de alúminas impregnadas con varios compuestos halogenados tales como

BiOCl, BF₃, ZrOCl₂ y Cl, alcanzando rendimientos a isobuteno comprendidos entre el 25-32 %.⁸⁰ Por otro lado, Sun et al. evaluaron la eficacia del uso de alúminas bromadas con diferentes compuestos tales como HBr, NH₄Br y n-BuBr.⁸⁰ Poncic y col. compararon el comportamiento catalítico de la alúmina pura con el de una serie de alúminas modificadas con los halógenos F, Cl, Br y I, y observaron que las alúminas modificadas con Cl y Br son las más selectivas a isobuteno.⁸⁴ Sin embargo, estos catalizadores halogenados tienen el inconveniente de que se desactivan adicionalmente debido a la elución del halógeno, por lo que será necesario su alimentación continua durante la reacción. Además, hay que sumar la desventaja asociada a la corrosión que estos compuestos puedan generar como consecuencia de la pérdida del halógeno.

Como alternativa a los catalizadores halogenados se evaluaron las alúminas silicadas, las cuales se obtuvieron mediante la impregnación de la γ -alúmina con precursores de silicio (por ejemplo, tetraetoxisilano, TEOS). Estos materiales resultaron ser adecuados en la reacción de isomerización y constituyeron el primer catalizador industrial empleado para esta reacción en el proceso comercial SISP-4 (Snamprogetti). No obstante, presentaban una alta contribución de reacciones secundarias tales como la dimerización, craqueo y transferencia de hidrógeno y una rápida desactivación debido a la formación de coque. Esto traía como consecuencia que el catalizador, empleado industrialmente, necesitaba ser regenerado tras 8 horas de reacción.

También se evaluaron como catalizadores de isomerización de n-butenos las alúminas modificadas con silicio, con boro y fósforo o con óxidos de Mo o W, no encontrándose una mejora de la selectividad a altas conversiones ni de estabilidad con respecto a la alúmina sin modificar.²⁵

La falta de selectividad de estos materiales amorfos unida a su baja estabilidad provocó una desviación del interés hacia la utilización de catalizadores más activos, estables y respetuosos con el medio ambiente, las zeolitas.

1.4.3.2. Catalizadores zeolíticos

Los catalizadores zeolíticos más utilizados para la isomerización de buteno son las zeolitas de poro medio. Estas zeolitas permiten la formación de isobuteno en el interior de sus canales de 10 MR y, debido a las limitaciones estéricas de su estructura y de sus poros, reducen en mayor o menor medida reacciones secundarias como la oligomerización. La zeolita ferrierita (FER) es el catalizador más selectivo para esta reacción en comparación a otras zeolitas de poro medio como la ZSM-23 (MTT), la ZSM-22 (TON) y la ZSM-5 (MFI). Prueba de ello fue el estudio que realizaron Young y col. en el que compararon el comportamiento catalítico de estas tres zeolitas, sintetizadas con similar relación Si/Al, en la reacción de isomerización de buteno. Los autores atribuyeron la mayor selectividad a isobuteno obtenida con la ferrierita a que el tamaño y la forma de sus canales reducía la extensión de reacciones secundarias, y descartaron que fuera debido a sus propiedades ácidas.

No obstante, la topología de la zeolita ferrierita, con un sistema bidimensional de canales interconectados de 10 MR y de 8 MR, conlleva problemas difusionales y de desactivación por bloqueo de los poros como consecuencia de la deposición de coque, dejando inaccesible parte de los centros ácidos. Desde el punto de vista de actividad, esta formación de coque provoca una disminución rápida de la conversión y reduce la vida

útil del catalizador. Sin embargo, se ha descrito ampliamente en la bibliografía que el coque puede ejercer un efecto beneficioso en relación a la selectividad a isobuteno, pues su presencia inhibe preferentemente las reacciones secundarias de oligomerización y craqueo. Es por ello que, con el tiempo de reacción, la selectividad a isobuteno aumenta.

Con el objetivo de mejorar la actividad catalítica de las zeolitas ferrierita en la reacción de isomerización se ha descrito la reducción de su tamaño cristal y el cambio de su morfología. En este sentido, Hong y col. consiguieron reducir el tamaño de los cristales de la ferrierita mediante el uso de colina como agente director de estructura, y obtuvieron agujas de 10 nm de diámetro en la dirección de los canales de 8 MR y de 100 nm de longitud en la dirección de los canales de 10 MR. Comparando la actividad de esta ferrierita en la reacción de isomerización de buteno a 400 °C con la de una ferrierita de similar relación Si/Al pero con morfología laminar (700 nm x 700 nm), no se apreciaron diferencias significativas en la conversión inicial pero sí en la selectividad, alcanzándose valores superiores, del 75 %, en la zeolita con morfología acicular frente al 40 % obtenido con la zeolita laminar.⁸⁵ Recientemente, el grupo de Valtchev ha logrado la síntesis de nano-agujas de ferrierita de aproximadamente 70 nm de longitud, catalizadores con alta selectividad a isobuteno y estabilidad con el tiempo de reacción, gracias a una mayor accesibilidad a los centros localizados en los canales de 10 MR.⁸⁶

Otros autores sintetizaron nanoferrieritas en forma de agregados de varillas y encontraron mejoras en la selectividad a isobuteno en la reacción de isomerización de 1-buteno respecto a las ferrieritas comerciales.^{87, 88} Wang y col. sinterizaron agregados de nanoferrieritas en forma de varilla, algunas de ellas, las de menor tamaño, con dimensiones de unos

30-50 nm, y encontraron mejoras tanto en rendimiento y selectividad a isobuteno como en estabilidad frente a la desactivación respecto a las ferrieritas comerciales. Asociaron este comportamiento al menor tamaño de los cristales que forman estos agregados y al consiguiente aumento del número de centros ácidos ubicados en las bocas de los canales de 10 MR.⁸⁸

Xiao sintetizó nano-láminas ultra-finas de 6-8 nm mediante el uso de N,N-diethyl-cis-2,6-dimethylpiperidinio (DMP), y demostró que su uso en la isomerización de 1-buteno a 400 °C permite una conversión y selectividad superior a la obtenida con una zeolita ferrierita con cristales convencionales.⁸⁹

Los procedimientos de síntesis descritos en los párrafos anteriores dan lugar a la cristalización de zeolita ferrierita con distintas morfologías (agujas, agregados y/o laminas ultrafinas) y consiguen reducir el tamaño de cristal impidiendo, principalmente, el crecimiento del cristal en las direcciones de los canales de 8 MR [0 1 0] y en la dirección de apilamiento de las láminas de FER [1 0 0]. Sin embargo, en ningún caso se ha descrito la disminución del tamaño de cristal en la dirección [0 0 1], paralela a los canales de 10 MR, donde tiene lugar preferentemente la reacción de isomerización de buteno.

A modo de conclusión se puede decir que en la bibliografía se ha descrito el uso de diferentes materiales como posibles catalizadores del proceso de isomerización de n-butenos a isobuteno, siendo la ferrierita el catalizador por excelencia para esta reacción, hecho que justifica que sea el catalizador empleado a escala industrial.

1.4.4. Mecanismo de reacción de isomerización de n-buteno

En bibliografía se ha descrito que la isomerización de cadena de olefinas lineales en presencia de catalizadores con acidez Brønsted se produce mediante la formación de carbocationes y según un mecanismo monomolecular, que transcurre a través de un intermedio tipo ciclopropano protonado. La primera etapa de dicho mecanismo implica la formación de un ion carbenio secundario por protonación del alqueno en un centro ácido Brønsted. En la segunda etapa se produce la reorganización del carbocatión formado a la estructura más estable seguido por la transferencia de un protón, restaurando así el centro ácido.⁹⁰ Este mecanismo, ampliamente aceptado para olefinas con cinco o más carbonos, se ha cuestionado por algunos autores cuando la olefina de partida es el buteno, puesto que en ese caso la etapa de reorganización del carbocatión intermedio es mucho más lenta que en el caso de olefinas superiores como el penteno, debido a la formación intermedia de un ion carbenio primario inestable. Por tanto, la isomerización de cadena de los butenos según el mecanismo monomolecular de la Figura 1.12 es un camino difícil y lento, aunque muy selectivo.

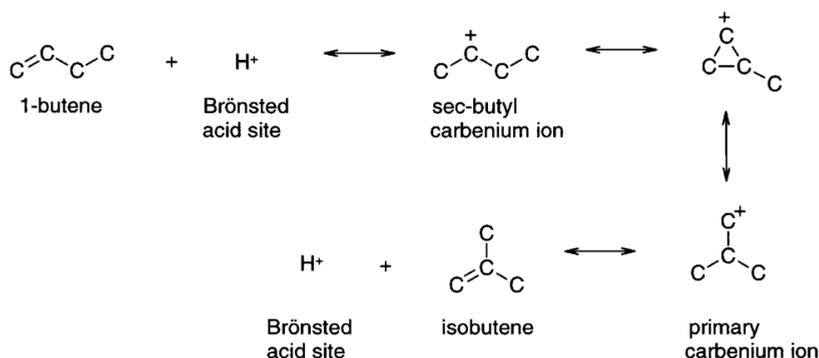


Figura 1.12 Mecanismo monomolecular de isomerización 1-buteno⁹¹

Debido a esta controversia, se han llevado a cabo numerosos estudios para dilucidar el mecanismo de reacción en la isomerización estructural de butenos. Los principales mecanismos propuestos para la isomerización de n-buteno son tres, el monomolecular descrito en el párrafo anterior, el bimolecular, y un tercer mecanismo denominado pseudomolecular. Puesto que el mecanismo bimolecular incluye al menos la dimerización a octenos seguida del craqueo de estos dímeros para producir isobuteno, pero también n-butenos, pentenos y propeno, los mecanismos monomolecular y pseudomolecular son bastante más selectivos al producto de isomerización de cadena.

Dentro de las propuestas de mecanismo bimolecular se pueden distinguir dos tipos, el mecanismo “clásico” y el de copolimerización, asociados a la isomerización de buteno en presencia de catalizador fresco o ligeramente coquizado, respectivamente. De acuerdo con el mecanismo bimolecular “clásico” el n-buteno dimeriza produciendo un octeno, el cual isomeriza a través de un intermedio PCP y finalmente craquea produciendo una molécula de isobuteno y una de n-buteno (ver Figura 1.13).

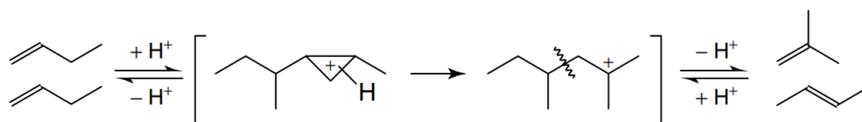


Figura 1.13 Mecanismo bimolecular de isomerización 1-buteno ⁹⁰

Tras un periodo de uso, y con el catalizador parcialmente coquizado, se produce una dimerización rápida del buteno lineal con el isobuteno formando un 3,4,4-trimetil-1-penteno, que tras isomerizar a 2,4,4-trimetil-1-penteno craquea dando lugar a dos moléculas de isobuteno.

Para explicar la formación de isobuteno a través del mecanismo monomolecular y esclarecer el cambio aparente de mecanismo con el tiempo de reacción, Guisnet y col. propusieron un mecanismo conocido como pseudomolecular (ver Figura 1.14).^{92,93} Según este mecanismo, el n-buteno puede reaccionar fuertemente con la superficie del catalizador o con los depósitos carbonosos superficiales para dar un ion carbenio secundario, evitándose así la formación del primario inestable. El reordenamiento da lugar a un ion carbenio terciario y este último produce fácilmente isobuteno a través de la β -escisión, regenerándose el sitio activo. En los momentos iniciales de la reacción, las especies superficiales protonadas pueden ser representadas por iones terc-butilcarbenio formados a partir de isobuteno adsorbido en sitios protónicos, mientras que a tiempos más largos se asocian a depósitos carbonosos protonados, como cationes bencílicos o ciclopentenilo. Esta vía evita la formación del ion carbenio primario altamente desfavorable y, por lo tanto, parece ser más viable que la ruta monomolecular.⁹⁴

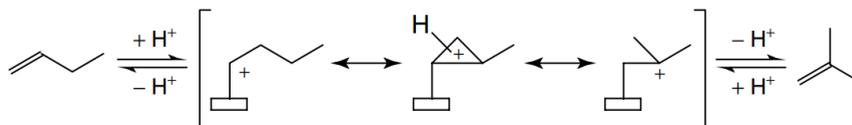


Figura 1.14 Mecanismo pseudomolecular de isomerización de 1-buteno⁹⁰

A modo de conclusión se podría decir que la isomerización de cadena de butenos lineales a isobuteno puede tener lugar siguiendo los diferentes mecanismos descritos en esta sección, y que estas rutas se verán favorecidas en mayor o menor medida en función, tanto por las condiciones de operación, como por las propiedades del catalizador empleado y su grado de desactivación.

Referencias

1. BP BP *Statistical Review of World Energy 2022*; 2022.
2. IEA, A. I. d. I. E. *Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector*; 2021.
3. Le Quéré, C.; Peters, G. P.; Friedlingstein, P.; Andrew, R. M.; Canadell, J. G.; Davis, S. J.; Jackson, R. B.; Jones, M. W., Fossil CO₂ emissions in the post-COVID-19 era. *Nature Climate Change* **2021**, *11* (3), 197-199.
4. <https://www.iea.org/articles/global-energy-review-co2-emissions-in-2020>.
5. BP BP *Energy Outlook Edition 2022*; 2022.
6. Larraz Mora, R., Historia de los procesos del refino de petróleo. *DE RE METALLICA* **2019**, *33*, 87-112.
7. Corma, A.; Corresa, E.; Mathieu, Y.; Sauvanaud, L.; Al-Bogami, S.; Al-Ghrami, M. S.; Bourane, A., Crude oil to chemicals: light olefins from crude oil. *Catalysis Science & Technology* **2017**, *7* (1), 12-46.
8. Akah, A.; Williams, J.; Ghrami, M., An Overview of Light Olefins Production via Steam Enhanced Catalytic Cracking. *Catalysis Surveys from Asia* **2019**, *23* (4), 265-276.
9. Rahimi, N.; Karimzadeh, R., Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *398* (1), 1-17.
10. Park, Y.-K.; Lee, C. W.; Kang, N. Y.; Choi, W. C.; Choi, S.; Oh, S. H.; Park, D. S., Catalytic Cracking of Lower-Valued Hydrocarbons for Producing Light Olefins. *Catalysis Surveys from Asia* **2010**, *14* (2), 75-84.

11. Alotaibi, F. M.; González-Cortés, S.; Alotibi, M. F.; Xiao, T.; Al-Megren, H.; Yang, G.; Edwards, P. P., Enhancing the production of light olefins from heavy crude oils: Turning challenges into opportunities. *Catalysis Today* **2018**, *317*, 86-98.
12. Coletto, I.; Roldán, R.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Gómez, J. P.; Romero-Salguero, F. J., Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts. *Catalysis Today* **2010**, *149* (3), 275-280.
13. Li, D.; Li, M.; Chu, Y.; Nie, H.; Shi, Y., Skeletal isomerization of light FCC naphtha. *Catalysis Today* **2003**, *81* (1), 65-73.
14. Vogt, E. T. C.; Weckhuysen, B. M., Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (20), 7342-7370.
15. Tian, P.; Wei, Y.; Ye, M.; Liu, Z., Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (3), 1922-1938.
16. Ferri, P.; Li, C.; Millán, R.; Martínez-Triguero, J.; Moliner, M.; Boronat, M.; Corma, A., Impact of Zeolite Framework Composition and Flexibility on Methanol-To-Olefins Selectivity: Confinement or Diffusion? *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (44), 19708-19715.
17. Torres Galvis, H. M.; Bitter, J. H.; Khare, C. B.; Ruitenbeek, M.; Dugulan, A. I.; de Jong, K. P., Supported Iron Nanoparticles as Catalysts for Sustainable Production of Lower Olefins. *Science* **2012**, *335* (6070), 835-838.
18. Jiao, F.; Li, J.; Pan, X.; Xiao, J.; Li, H.; Ma, H.; Wei, M.; Pan, Y.; Zhou, Z.; Li, M.; Miao, S.; Li, J.; Zhu, Y.; Xiao, D.; He, T.; Yang,

- J.; Qi, F.; Fu, Q.; Bao, X., Selective conversion of syngas to light olefins. *Science* **2016**, *351* (6277), 1065-1068.
19. Huber, G. W.; Corma, A., Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (38), 7184-7201.
20. Chieregato, A.; Ochoa, J. V.; Cavani, F., Olefins from Biomass. In *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, 2016; pp 1-32.
21. Bakhtyari, A.; Makarem, M. A.; Rahimpour, M. R., 4 - Light olefins/bio-gasoline production from biomass. In *Bioenergy Systems for the Future*, Dalena, F.; Basile, A.; Rossi, C., Eds. Woodhead Publishing: 2017; pp 87-148.
22. Corma, A.; Iborra, S., Oligomerization of Alkenes. In *Catalysts for Fine Chemical Synthesis*, 2006; pp 125-140.
23. Vermeiren, W.; Gilson, J.-P. J. T. i. C., Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. **2009**, *52*, 1131-1161.
24. Corma, A.; Martínez, C.; Dorskocil, E., Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for C₃=andC₅= oligomerization to high-quality liquid fuels. *Journal of Catalysis* **2013**, *300*, 183-196.
25. Marcilly, C., *Acido-Basic: Application to Refining and Petrochemistry*. 2005; Vol. 2.
26. de Klerk, A. F., E., Chapter 5 Catalysis in the Upgrading of Fischer–Tropsch Syncrude. In *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*, The Royal Society of Chemistry: 2010; pp 40-164.
27. Lavrenov, A. V.; Karpova, T. R.; Buluchevskii, E. A.; Bogdanets, E. N., Heterogeneous oligomerization of light alkenes: 80 years in oil refining. *Catalysis in Industry* **2016**, *8* (4), 316-327.

28. Ipatieff, V. N.; Corson, B. B.; Egloff, G., Polymerization, a New Source of Gasoline. *Industrial & Engineering Chemistry* **1935**, 27 (9), 1077-1081.
29. Mehlberg, R. L.; Pujadó, P. R.; Ward, D. J., Olefin Condensation. In *Handbook of Petroleum Processing*, Treese, S. A.; Pujadó, P. R.; Jones, D. S. J., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 457-478.
30. <https://www.axens.net/markets/oil-refining/oligomerization#2531> (accessed 2022).
31. Abdellatief, T. M. M.; Ershov, M. A.; Kapustin, V. M.; Ali Abdelkareem, M.; Kamil, M.; Olabi, A. G., Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review. *Fuel* **2021**, 291, 120112.
32. Bellussi, G.; Mizia, F.; Calemma, V.; Pollesel, P.; Millini, R., Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 164, 127-134.
33. Vermeiren, W.; Gilson, J. P., Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Topics in Catalysis* **2009**, 52 (9), 1131-1161.
34. Nicholas, C. P., Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals. *Applied Catalysis A: General* **2017**, 543, 82-97.
35. Prinsloo, N. M., Solid phosphoric acid oligomerisation: Manipulating diesel selectivity by controlling catalyst hydration. *Fuel Processing Technology* **2006**, 87 (5), 437-442.
36. de Klerk, A., Oligomerization of Fischer–Tropsch Olefins to Distillates over Amorphous Silica–Alumina. *Energy & Fuels* **2006**, 20 (5), 1799-1805.

37. Escola, J. M.; Van Grieken, R.; Moreno, J.; Rodríguez, R., Liquid-Phase Oligomerization of 1-Hexene Using Al-MTS Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45* (22), 7409-7414.
38. Catani, R.; Mandreoli, M.; Rossini, S.; Vaccari, A., Mesoporous catalysts for the synthesis of clean diesel fuels by oligomerisation of olefins. *Catalysis Today* **2002**, *75* (1), 125-131.
39. Silva, A. F.; Fernandes, A.; Antunes, M. M.; Neves, P.; Rocha, S. M.; Ribeiro, M. F.; Pillinger, M.; Ribeiro, J.; Silva, C. M.; Valente, A. A., TUD-1 type aluminosilicate acid catalysts for 1-butene oligomerisation. *Fuel* **2017**, *209*, 371-382.
40. Van Grieken, R.; Escola, J. M.; Moreno, J.; Rodríguez, R., Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *305* (2), 176-188.
41. Kriván, E.; Valkai, I.; Hancsók, J., Investigation of Production of Motor Fuel Components on Heterogeneous Catalyst with Oligomerization. *Topics in Catalysis* **2013**, *56* (9), 831-838.
42. Bringué, R.; Cadenas, M.; Fité, C.; Iborra, M.; Cunill, F., Study of the oligomerization of 1-octene catalyzed by macroreticular ion-exchange resins. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *207-208*, 226-234.
43. Antunes, B. M.; Rodrigues, A. E.; Lin, Z.; Portugal, I.; Silva, C. M., Alkenes oligomerization with resin catalysts. *Fuel Processing Technology* **2015**, *138*, 86-99.
44. Datema, K. P.; Nowak, A. K.; van Braam Houckgeest, J.; Wielers, A. F. H., In-situ¹³C magic-angle-spinning NMR measurements of the conversion of ethene to aliphatic hydrocarbons over structurally different zeolites. *Catalysis Letters* **1991**, *11* (3), 267-276.

45. O'Connor, C. T.; Van Steen, E.; Dry, M. E., New catalytic applications of zeolites for petrochemicals. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Chon, H.; Woo, S. I.; Park, S. E., Eds. Elsevier: 1996; Vol. 102, pp 323-362.
46. Coelho, A.; Caeiro, G.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R., 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 – Effect of reaction conditions. *Fuel* **2013**, *111*, 449-460.
47. Muraza, O., Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54* (3), 781-789.
48. Ocelli, M. L.; Hsu, J. T.; Galaya, L. G., Propylene oligomerization over molecular sieves: Part i. zeolite effects on reactivity and liquid product selectivities. *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, *32* (3), 377-390.
49. Popov, A. G.; Efimov, A. V.; Ivanova, I. I., Influence of Localization of Acid Sites on Deactivation of Zeolite MFI in Oligomerization Process of Light Alkenes. *Petroleum Chemistry* **2019**, *59* (7), 691-694.
50. sanati, M.; Hörnell, C.; Järäs, S. G., The oligomerization of alkenes by heterogeneous catalysts. In *Catalysis: Volume 14*, The Royal Society of Chemistry: 1999; Vol. 14, pp 236-288.
51. Popov, A. G.; Pavlov, V. S.; Ivanova, I. I., Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts. *Journal of Catalysis* **2016**, *335*, 155-164.
52. Moon, S.; Chae, H.-J.; Park, M. B., Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *553*, 15-23.

53. Silva, A. F.; Fernandes, A.; Antunes, M. M.; Ribeiro, M. F.; Silva, C. M.; Valente, A. A., Catalytic Conversion of 1-butene over Modified Versions of Commercial ZSM-5 to Produce Clean Fuels and Chemicals. *ChemCatChem* **2019**, *11* (16), 4196-4209.
54. Martens, J. A.; Verrelst, W. H.; Mathys, G. M.; Brown, S. H.; Jacobs, P. A., Tailored Catalytic Propene Trimerization over Acidic Zeolites with Tubular Pores. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (35), 5687-5690.
55. Martínez, C.; Duskocil, E. J.; Corma, A., Improved THETA-1 for Light Olefins Oligomerization to Diesel: Influence of Textural and Acidic Properties. *Topics in Catalysis* **2014**, *57* (6), 668-682.
56. Martens, J. A.; Ravishankar, R.; Mishin, I. E.; Jacobs, P. A., Tailored Alkene Oligomerization with H-ZSM-57 Zeolite. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (23), 4376-4379.
57. Yoon, J. W.; Lee, J. H.; Chang, J. S.; Choo, D. H.; Lee, S. J.; Jhung, S. H., Trimerization of isobutene over zeolite catalysts: Remarkable performance over a ferrierite zeolite. *Catalysis Communications* **2007**, *8* (6), 967-970.
58. Kim, Y. T.; Chada, J. P.; Xu, Z.; Pagan-Torres, Y. J.; Rosenfeld, D. C.; Winniford, W. L.; Schmidt, E.; Huber, G. W., Low-temperature oligomerization of 1-butene with H-ferrierite. *Journal of Catalysis* **2015**, *323*, 33-44.
59. Kulkarni, A.; Kumar, A.; Goldman, A. S.; Celik, F. E., Selectivity for dimers in pentene oligomerization over acid zeolites. *Catalysis Communications* **2016**, *75*, 98-102.
60. O'Connor, C. T.; Fasol, R. E.; Foulds, G. A., The oligomerization of C4-alkenes with calcined NaHY-zeolites. *Fuel Processing Technology* **1986**, *13* (1), 41-51.

61. Yoon, J. W.; Jhung, S. H.; Choo, D. H.; Lee, S. J.; Lee, K.-Y.; Chang, J.-S., Oligomerization of isobutene over dealuminated Y zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *337* (1), 73-77.
62. Bertrand-Drira, C.; Cheng, X.-w.; Cacciaguerra, T.; Trens, P.; Melinte, G.; Ersen, O.; Minoux, D.; Finiels, A.; Fajula, F.; Gerardin, C., Mesoporous mordenites obtained by desilication: Mechanistic considerations and evaluation in catalytic oligomerization of pentene. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *213*, 142-149.
63. O'Connor, C. T.; Kojima, M., Alkene oligomerization. *Catalysis Today* **1990**, *6* (3), 329-349.
64. de Klerk, A., Reactivity Differences of Octenes over Solid Phosphoric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45* (2), 578-584.
65. Mahdi, H. I.; Muraza, O., Conversion of Isobutylene to Octane-Booster Compounds after Methyl tert-Butyl Ether Phaseout: The Role of Heterogeneous Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55* (43), 11193-11210.
66. Ershov, M. A.; Potanin, D. A.; Tarazanov, S. V.; Abdellatif, T. M. M.; Kapustin, V. M., Blending Characteristics of Isooctene, MTBE, and TAME as Gasoline Components. *Energy & Fuels* **2020**, *34* (3), 2816-2823.
67. Abdellatif, T. M. M.; Ershov, M. A.; Kapustin, V. M.; Chernysheva, E. A.; Savelenko, V. D.; Salameh, T.; Abdelkareem, M. A.; Olabi, A. G., Novel promising octane hyperboosting using isoolefinic gasoline additives and its application on fuzzy modeling. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47* (7), 4932-4942.

68. Hsu, C. S.; Robinson, P. R., Gasoline Production. In *Petroleum Science and Technology*, Hsu, C. S.; Robinson, P. R., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2019; pp 189-210.
69. Mahdi, H. I.; Muraza, O., An exciting opportunity for zeolite adsorbent design in separation of C4 olefins through adsorptive separation. *Separation and Purification Technology* **2019**, *221*, 126-151.
70. Domokos, L. Skeletal isomerization of n-butene over medium pore zeolites. PhD thesis, University of Twente, Enschede, 2000.
71. Houžvička, J.; Ponec, V., Skeletal Isomerization of n-Butene. *Catalysis Reviews* **1997**, *39* (4), 319-344.
72. Millini, R.; Rossini, S., Skeletal isomerization of 1-butene over zeolite catalysis: a computational study. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Chon, H.; Ihm, S.-K.; Uh, Y. S., Eds. Elsevier: 1997; Vol. 105, pp 1389-1396.
73. Maxwell, I. E.; Stork, W. H. J., Chapter 17 Hydrocarbon processing with zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C., Eds. Elsevier: 2001; Vol. 137, pp 747-819.
74. Hsu, C. S. R. R., Paul R. , *Petroleum Science and Technology*. **2019**.
75. Busca, G., Chapter 7 - Zeolites and Other Structurally Microporous Solids as Acid–Base Materials. In *Heterogeneous Catalytic Materials*, Busca, G., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 197-249.
76. Kenneth J. Del Rossi, M. N. J., Albin Huss Jr., Chadds Ford Pa. Zeolite MCM-22 catalysts for olefin isomerization. 1992.
77. Sherman, J. D., Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1999**, *96* (7), 3471.

78. Butler, A. C.; Nicolaidis, C. P., Catalytic skeletal isomerization of linear butenes to isobutene. *Catalysis Today* **1993**, *18* (4), 443-471.
79. van Donk, S.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P., Deactivation of solid acid catalysts for butene skeletal isomerisation: on the beneficial and harmful effects of carbonaceous deposits. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212* (1), 97-116.
80. Cheng, Z.; Ponec, V., Fluorinated alumina as a catalyst for skeletal isomerization of n-butene. *Applied Catalysis A: General* **1994**, *118* (2), 127-138.
81. Szabo, J.; Perrotey, J.; Szabo, G.; Duchet, J.-C.; Cornet, D., Isomerization of n-butenes into isobutene over fluorinated aluminas: Influence of experimental conditions upon selectivity. *Journal of Molecular Catalysis* **1991**, *67* (1), 79-90.
82. Cheng, Z. X.; Ponec, V., Selective Isomerization of Butene to Isobutene. *Journal of Catalysis* **1994**, *148* (2), 607-616.
83. Lee, Y.; Park, M. B.; Kim, P. S.; Vicente, A.; Fernandez, C.; Nam, I.-S.; Hong, S. B., Synthesis and Catalytic Behavior of Ferrierite Zeolite Nanoneedles. *ACS Catalysis* **2013**, *3* (4), 617-621.
84. Dai, W.; Ruaux, V.; Deng, X.; Tai, W.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L.; Valtchev, V., Synthesis and catalytic application of nanorod-like FER-type zeolites. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9* (44), 24922-24931.
85. Chu, W.; Li, X.; Zhu, X.; Xie, S.; Guo, C.; Liu, S.; Chen, F.; Xu, L., Size-controlled synthesis of hierarchical ferrierite zeolite and its catalytic application in 1-butene skeletal isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *240*, 189-196.
86. Liu, W.; Hu, H.; Ke, M.; Liu, Y.; Zhang, L.; Xia, C.; Wang, Q., Synthesis of Nano-Hierarchical Ferrierite with Sole Template and Its

Catalytic Application in n-Butene Skeletal Isomerization. *ChemistrySelect* **2019**, 4 (34), 9972-9977.

87. Xu, H.; Chen, W.; Zhang, G.; Wei, P.; Wu, Q.; Zhu, L.; Meng, X.; Li, X.; Fei, J.; Han, S.; Zhu, Q.; Zheng, A.; Ma, Y.; Xiao, F.-S., Ultrathin nanosheets of aluminosilicate FER zeolites synthesized in the presence of a sole small organic ammonium. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7 (28), 16671-16676.

88. Klerk, A., Isomerization. In *Fischer-Tropsch Refining*, 2011; pp 353-367.

89. Byggningsbacka, R.; Kumar, N.; Lindfors, L. E., Comparative Study of the Catalytic Properties of ZSM-22 and ZSM-35/ Ferrierite Zeolites in the Skeletal Isomerization of 1-Butene. *Journal of Catalysis* **1998**, 178 (2), 611-620.

90. Guisnet, M.; Andy, P.; Gnep, N. S.; Travers, C.; Benazzi, E., Origin of the positive effect of coke deposits on the skeletal isomerization of n-butenes over a H-FER zeolite. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, (16), 1685-1686.

91. Benazzi, E.; Travers, C.; Gnep, N. S.; Andy, P.; Guisnet, M. J. O.; Science, G.; Petrole, T.-r. D. L. I. F. D., Selective Skeletal Butene Isomerization Through a Bimolecular Mechanism. **1999**, 54, 23-28.

92. Khitev, Y. P.; Ivanova, I. I.; Kolyagin, Y. G.; Ponomareva, O. A., Skeletal isomerization of 1-butene over micro/mesoporous materials based on FER zeolite. *Applied Catalysis A: General* **2012**, 441-442, 124-135.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivos

Según lo expuesto en el anterior capítulo de Introducción, las zeolitas ácidas son catalizadores adecuados para llevar a cabo la oligomerización de olefinas ligeras a combustibles líquidos, pero presentan la desventaja de una rápida desactivación con el tiempo de reacción debido a la formación de residuos carbonosos.

Así pues, el objetivo principal de la presente tesis es la optimización de este proceso de oligomerización, aumentando el tiempo de vida útil del catalizador y, por tanto, el rendimiento a combustibles líquidos, gracias a la utilización de catalizadores basados en zeolitas de tamaño nanocristalino. En particular, aborda la utilización de zeolitas beta y ferrierita nanocristalinas en la oligomerización de 1-penteno.

En la primera parte de la tesis el objetivo es la optimización del proceso de oligomerización de penteno en presencia de una zeolita nanocristalina de poro grande, la zeolita beta (BEA). La zeolita beta nanocristalina se ha obtenido con distintas relaciones Si/Al y en distintos medios, medio fluoruro y medio básico, gracias a un nuevo procedimiento de síntesis en el que se propone el uso de moléculas dicatiónicas simples basadas en diaminas cíclicas cuaternizadas como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOS). Las propiedades físico-químicas de esta serie de catalizadores se han correlacionado con su comportamiento catalítico y, en particular, con su actividad, selectividad y estabilidad con el tiempo de reacción a distintas velocidades espaciales, y su comportamiento se ha comparado con el de una nanobeta comercial de referencia. Además, los catalizadores se han caracterizado después de reacción y se ha evaluado su posible reutilización tras su regeneración por

combustión en aire de los residuos carbonosos formados durante la reacción.

En la segunda parte de la tesis el objetivo es la optimización del proceso de oligomerización de 1-penteno en presencia de una nano-zeolita multiporo, la zeolita ferrierita (FER, 10 MR x 8 MR). Esta zeolita, a efectos de la reacción de oligomerización, se comporta como monodireccional de poro medio, por lo que la reducción de su tamaño de cristal supondrá un beneficio importante, especialmente desde el punto de vista de su tiempo de vida. Con el fin de conseguir reducir el tamaño de cristal de la FER en la dirección de los canales de 10 MR se ha desarrollado un nuevo método de síntesis que combina la piperidina, un ADEO clásico para la síntesis de estos materiales, con un surfactante. A efectos comparativos se sintetizó y evaluó catalíticamente una zeolita de referencia en la que se empleó la piperidina como único ADEO. Al igual que en el caso de la zeolita Beta, se ha estudiado la influencia del tamaño de cristal y del resto de propiedades físico-químicas en la actividad, selectividad y estabilidad de estos catalizadores en la reacción de oligomerización de penteno.

Por último, puesto que la zeolita ferrierita es la zeolita empleada por excelencia en el proceso de isomerización de buteno a escala industrial, la mejor nanoferrierita según los resultados obtenidos en la reacción de oligomerización de penteno se ha evaluado en el proceso de isomerización de n-buteno. Para completar el estudio se ha comparado su comportamiento catalítico con el de una ferrierita comercial, con el de una ferrierita jerárquizada obtenida por modificación de la zeolita comercial, y con el de una zeolita deslaminada de estructura FER, la ITQ-6. Puesto que en esta reacción el coque juega un papel crucial en la selectividad a isobuteno se preparó un catalizador basado en la nanoferrierita, calcinado

solo parcialmente. El objetivo es determinar cómo influye la presencia de coque en el comportamiento catalítico de esta nano-zeolita y la posible implicación de este residuo carbonoso en el mecanismo de isomerización de cadena.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

En este capítulo se describen los materiales y equipos empleados a lo largo de la tesis. Se describe el procedimiento de síntesis o modificación de las zeolitas, así como el procedimiento experimental de reacción. Se incluye, además, la descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores y de los productos de reacción.

3.1. Reactivos

3.1.1. Sólidos

- 1,5-Dibromopentano, Sigma Aldrich.
- Resina aniónica de intercambio iónico, DOWEX SBR, Dow.
- 1-Bromobutano, Sigma Aldrich.
- Carbonato de sodio anhidro 99 %, Sigma Aldrich.
- Sulfato de magnesio anhidro ≥ 99.5 %, Sigma Aldrich.
- Hidróxido de aluminio 66 %, Sigma-Aldrich.
- Ludox AS-40, Sigma Aldrich.
- Fluoruro de amonio 10 %, Sigma Aldrich.
- Zeolita CP811, Zeolyst International.
- Hidróxido sódico 99 %, Scharlab.

3.1.2. Líquidos

- 1-butilpirrolidina 98 %, Sigma Aldrich.
- Dimetilformamida, 99.8 %, anhidro (máx. 0,005% H₂O).
DMF, Ácido fórmico dimetilamida (DMF), Scharlab.
- 2-propanol > 99.5 %, Sigma Aldrich.
- Etilo acetato, Scharlab.

- 1-penteno 97 %, Acros Organics.
- n-heptano 99 %, Scharlab.
- Éter dietílico > 99 %, Sigma Aldrich.
- Hexametenimina 99 %, Sigma Aldrich.
- Acetonitrilo, anhidro > 99.8 %, Sigma Aldrich.
- Piperidina 99 %, Sigma Aldrich.
- Acetonitrilo HPLC grade, Fisher.
- 1-Bromododecano 97 %, Sigma Aldrich.
- N-metilpiperidina 99 %, Sigma Aldrich.

3.1.3. Gases

- Argón 99.999 %, Abelló Linde S.A. Gases Técnicos.
- Aire suministrado mediante un generador de gases, libre de hidrocarburos y dióxido de carbono.
- Nitrógeno 99.999 %, Abelló Linde S.A. Gases Técnicos.
- Nitrógeno suministrado mediante un generador de gases.
- 1-buteno, 99.6 %, Praxair España.

3.2. Catalizadores

Todos los catalizadores empleados en la presente tesis son zeolitas, la mayoría sintetizadas en el Instituto de Tecnología Química (ITQ). A modo de referencia también se han utilizado una serie de zeolitas comerciales, todas ellas suministradas por Zeolyst Int., en su forma original o modificadas.

3.2.1. Zeolitas beta (BEA) nanocristalinas

3.2.1.1. Síntesis de los agentes directores de estructura orgánicos

3.2.1.1.1. Síntesis de 1,1'-(pentano-1,5-diil)bis(1-butilpirrolidin-1-io) [OSDA-C4]

En un matraz de fondo redondo de dos bocas, secado previamente a 110 °C y equipado con un condensador de vidrio, se introduce 1-butilpirrolidina (37.17 g, 0.30 moles) y se disuelve en 200 ml de N,N-dimetilformamida anhidra (DMF). Luego, se adiciona paulatinamente 1,5-dibromopentano (22.99 g, 0.10 moles) bajo agitación vigorosa y en atmósfera de argón. Una vez añadido se deja que la mezcla reaccione a 90 °C durante la noche. Al día siguiente, el producto crudo formado se decanta y se separa por filtración a presión reducida. El producto obtenido se lava dos veces con acetato de etilo y una vez con éter dietílico para eliminar la DMF que pueda quedar. Finalmente, se obtiene el OSDA-C4 como un sólido blanco por recristalización con una mezcla de 2-propanol/acetato de etilo, con un rendimiento del 82.1 %.

Para su uso en la síntesis de zeolitas, el agente director de estructura orgánico (ADEO) debe estar en su forma hidróxido. Para ello se utiliza una resina de intercambio iónico como fuente de aniones hidroxilo (OH⁻) (DOWEX SBR).

3.2.1.1.2. Síntesis de 1,1'-(pentano-1,5-diil)bis(1-butilazepan-1-io) [OSDA-C6]

Síntesis de bromuro de 1-butilazepan-1-io. En un matraz de fondo redondo de dos bocas conectado a un condensador de vidrio, se disuelven

22 g de hexametilenoimina (0.222 moles) en 100 ml de acetonitrilo anhidro. Posteriormente, bajo agitación magnética vigorosa y en atmósfera de argón, se agrega 30.40 g de 1-bromobutano (0.222 moles), gota a gota, durante una hora. Una vez finalizada la adición, la mezcla se calienta a 70 °C y se deja reaccionar durante 8 horas. Transcurrido este tiempo, la sal fundida se separa de la solución por filtración a vacío y se lava con acetato de etilo. El bromuro de 1-butirazepan-1-ium se obtiene como un sólido blanco cristalino, con un rendimiento del 85.3 %.

Síntesis de 1-butirazepano. Se introducen cantidades equimolares de bromuro de 1-butirazepan-1-io y carbonato de sodio (0.187 moles) en un matraz de fondo redondo con una única boca y se disuelve con agua destilada. La mezcla resultante se deja reaccionar durante una hora a temperatura ambiente bajo agitación magnética. En el fondo del matraz se forma un producto oleoso pálido. La fase orgánica se decanta, se separa de la solución acuosa, se seca con sal de sulfato de magnesio anhidro y se filtra para separar la sal inorgánica. Finalmente, tras la eliminación del disolvente y la purificación, se obtiene 1-butirazepano como un aceite transparente, con un rendimiento del 77.4 %.

Síntesis de bromuro de 1,1'-(pentano-1,5-diil)bis(1-butirazepan-1-io) (OSDA-C6). El 1-butirazepan (22.36 g, 0.144 moles) obtenido en el paso anterior se introduce en un matraz de fondo redondo de dos bocas equipado con un condensador de vidrio y se añade 400 ml de DMF anhidro en flujo de argón. Posteriormente, se agrega gradualmente 1,5-dibromopentano (16.56 g, 0.072 moles) bajo agitación vigorosa y una vez finalizada la adición se deja que la mezcla reaccione durante la noche a 70 °C. Una vez transcurrido este tiempo la muestra se enfría a temperatura ambiente y aparece un precipitado blanco. Este sólido blanco se aísla de la mezcla

cruda por filtración a presión reducida, se lava dos veces con acetato de etilo para eliminar el DMF y luego se seca. Finalmente, se obtiene el OSDA-C6 como un sólido blanco tras su recristalización con solución de 2-propanol/acetato de etilo. Para su uso en la síntesis de zeolitas hay que obtener el ADEO en su forma hidróxido, para lo que se utiliza una resina de intercambio iónico como fuente de aniones hidroxilo (OH⁻) (DOWER SBR).

3.2.1.2. Preparación de los catalizadores

Los agentes directores de estructura orgánicos alquilamonios sustituidos sencillos (ADEO-C4 y ADEO-C6) descritos en los apartados anteriores se han utilizado para la síntesis directa de zeolitas BETA nanocristalinas con diferentes relaciones Si/Al mediante síntesis hidrotermal.

En una síntesis típica se disuelve inicialmente hidróxido de aluminio (Al(OH)₃) en una solución acuosa del ADEO-C4 o ADEO-C6 en su forma hidróxido. Posteriormente, se agrega una suspensión coloidal de sílice (Ludox AS-40), manteniendo la mezcla en agitación durante 20 minutos. En caso necesario, se agrega una solución acuosa al 10 % en peso de NH₄F y la mezcla resultante se mantiene en agitación evaporando el agua hasta que la mezcla de reacción logre alcanzar la proporción deseada de agua y sílice. La composición final obtenida es la siguiente:



Donde ADEO puede ser cualquiera de las dos moléculas dicatiónicas descritas en el anterior apartado, ADEO-C4 o ADEO-C6.

El gel resultante en cada caso se transfiere a un autoclave con fundas de teflón y se calienta a 150 °C durante 10 días. Transcurrido este tiempo, el sólido se recupera por filtración, lavándose abundantemente con agua destilada y se seca a 90 °C durante toda la noche. Finalmente, se calcina en aire a 550 °C durante 4 horas.

A efectos comparativos se ha seleccionado una zeolita beta comercial de referencia (CP811) suministrada por *Zeolyst International*. Dicho material ha sido suministrado en forma ácida por lo que se ha utilizado sin modificar.

3.2.2. Zeolita ferrierita (FER)

3.2.2.1. Preparación de los catalizadores

Para este trabajo se han sintetizado una serie de zeolitas con estructura FER mediante un nuevo procedimiento de síntesis, en el que se ha incorporado un surfactante (cetilmetilpiperidinio) al gel de síntesis, junto a la piperidina que es uno de los agentes directores de estructura normalmente utilizados para la síntesis de ferrierita.⁹⁵

A efectos comparativos se ha preparado una ferrierita de referencia (R-FER) en cuya síntesis se emplea sólo piperidina como agente director de estructura orgánico.⁹⁵ También se ha seleccionado una zeolita con estructura FER comercial, la CP914C, suministrada por Zeolyst Int. en forma amónica. Para obtener esta zeolita en su forma ácida se somete a una calcinación a 550 °C durante 5 horas. La ferrierita comercial también ha sido sometida a post-tratamientos de desilicación-desaluminación-desilicación con el objetivo de generar mesoporosidad intracristalina.

Con el fin de evaluar el papel del coque en la reacción de isomerización de 1-buteno, una de las ferrieritas nanocristalinas se ha sometido a una calcinación parcial.

A continuación, se describe la metodología de síntesis o modificación seguida para cada material.

Síntesis de la serie de nanoferrieritas (NFER)

Se ha sintetizado una serie de zeolitas con estructura FER nanocristalinas utilizando un nuevo procedimiento en el que se propone el uso cooperativo de la piperidina con un surfactante, el bromuro de hexadecilmetilpiperidinio ($C_{16}MPip$) mostrado en la Figura 3.1.

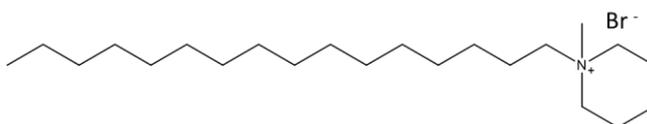


Figura 3.1 Surfactante: Bromuro de hexadecilmetilpiperidinio

Con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura de síntesis y la relación molar Si/Al en el tamaño y morfología de los cristales de estos materiales, se ha variado la temperatura de síntesis en el rango de 120-150 °C y se han sintetizado materiales con relación Si/Al de 15 y de 30 en el gel de síntesis. La composición del gel de síntesis para una relación molar Si/Al de 15 (NFER(15)) es:

0.2 Na₂O: 1 SiO₂: 0.033 Al₂O₃: 0.1 H₂SO₄: 0.2 Piperidina: 0.05 C₁₆MPip:
40 H₂O

Dicho gel se agita durante 4 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, el gel se transfiere a autoclaves de acero inoxidable con fundas de teflón y se calienta a la temperatura seleccionada (120, 125 o 150 °C) manteniendo el sistema en agitación durante 7 días. Posteriormente el autoclave se enfría a temperatura ambiente y se recupera el sólido por filtración. A continuación, se lava con agua destilada hasta pH inferior a 9 y se seca en estufa a 100 °C durante la noche y se calcina a 550 °C durante 10 horas para la eliminación de los ADEOs en un horno de calcinación en flujo. La zeolita calcinada se intercambia con una disolución 2.5 M de NH₄Cl durante 2 horas a 80 °C en proporción 10:1 (líquido:sólido) para eliminar los cationes Na⁺ y obtener así la zeolita en su forma ácida. Después de lavar con agua destilada hasta ausencia de cloruros, el sólido se seca en estufa a 100 °C y se calcina de nuevo a 550 °C.⁹⁶

Para sintetizar una nanoferrita de relación Si/Al de 30, NFER(30), se ha seguido el mismo procedimiento anterior pero ajustando el gel de síntesis a la siguiente composición:

0.2 Na₂O: 1 SiO₂: 0.016 Al₂O₃: 0.05 H₂SO₄: 0.2 Piperidina: 0.05 C₁₆MPip:
40 H₂O

Los materiales se han referenciado como NFER(15)-120, NFER(15)-125, NFER(15)-150 y NFER(30)-150, atendiendo al tipo de material (NFER) seguido entre paréntesis por la relación Si/Al (15 o 30) y seguido por la temperatura de síntesis (120, 125 o 150 °C).

También se ha preparado una zeolita parcialmente calcinada a partir de la NFER(15)-120. Para ello la zeolita de síntesis se calcina a 400 °C

durante 5 horas en un horno de calcinación en flujo. Esta zeolita se designa como NFER(15)-120-PC.

Síntesis de la ferrierita de referencia (RFER)

La zeolita ferrierita de referencia (RFER) se ha sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por Beyer y colaboradores,⁹⁵ en el que sólo se emplea piperidina como agente orgánico director de estructura. En primer lugar, se adiciona 8.795 g de agua ultrapura a 3.888 g de una disolución al 10 % de NaOH. En segundo lugar, se añade a la disolución 3.055 g de sílice coloidal (Ludox AS-40) bajo agitación continua, seguido de 0.444 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Finalmente, se añade 0.760 g de piperidina y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. Se obtiene así un gel de síntesis con la siguiente composición química molar:

0.243 Na_2O : 1 SiO_2 : 0.033 Al_2O_3 : 0.1 H_2SO_4 : 0.446 Piperidina : 40 H_2O

Transcurridas las 4 horas, el gel se transfiere a un autoclave con fundas de teflón y se calienta a 150 °C en agitación durante 5 días. Tras el tratamiento hidrotermal, el sólido se recupera por filtración y se lava con agua destilada hasta conseguir un pH inferior a 9. Posteriormente se seca a 100 °C durante la noche y se calcina a 550 °C durante 10 horas.

La RFER calcinada se intercambia con una disolución 2.5 M de NH_4Cl durante 2 horas a 80 °C en proporción 10:1 (líquido:sólido) para eliminar los cationes Na^+ y obtener así la zeolita en su forma ácida. Después de lavar con agua destilada hasta ausencia de cloruros, el sólido se seca en estufa a 100 °C y se calcina de nuevo a 550 °C.⁹⁶

Además de la ferrierita de referencia sintetizada en las mismas condiciones que las nano-ferrieritas se ha utilizado una ferrierita de referencia comercial, la CP914C de Zeolyst International con relación Si/Al de 10.

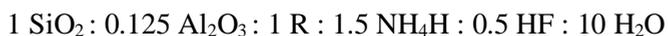
Introducción de mesoporosidad intracristalina en CP914C mediante desilicación- desaluminización-desilicación

Con el objetivo de evaluar la influencia del tipo de mesoporosidad se preparó una zeolita ferrierita mesoporosa partiendo de la zeolita comercial CP914C. Esta zeolita se ha sometido a un tratamiento de desilicación-desaluminización-desilicación siguiendo la metodología descrita por Pérez-Ramírez.⁹⁷ Como paso previo al tratamiento, la zeolita CP914C se calcina a 550 °C durante 5 horas en aire para pasar de la forma amónica a la forma ácida. Tras la calcinación la muestra se somete a un tratamiento compuesto por tres etapas. En la primera etapa la muestra se trata con una disolución de NaAlO₂ 1 M a 80 °C durante 3 horas en agitación, sigue una etapa de desaluminización con una disolución acuosa de HCl 3 M a 80 °C durante 3 horas en agitación y finalmente la muestra es tratada con una disolución de NaOH 0.2 M a 60 °C durante 30 minutos. Con el objetivo de obtener la forma ácida de la zeolita CP914C modificada (MESOCP914C), se somete tres veces a intercambios iónicos con una disolución 0.1 M de NH₄NO₃ a 25 °C durante 12 horas y posteriormente se calcina a 550 °C durante 5 horas.

3.2.3. Zeolita ITQ-6

3.2.3.1. Preparación del catalizador

La zeolita deslaminada ITQ-6 se ha preparado siguiendo el procedimiento reportado por Corma ⁹⁸, pero ajustando la composición del gel a:



Siendo R: 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

3.3. Técnicas experimentales de caracterización de los catalizadores

En este apartado se describe brevemente las técnicas experimentales empleadas para la caracterización de los materiales preparados, así como las especificaciones de los equipos y condiciones de medida.

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) y, en concreto, el método de DRX en polvo, permite identificar y/o confirmar la estructura cristalina de los distintos materiales. Dado que cada zeolita presenta un patrón de difracción característico, esta técnica permite determinar la naturaleza amorfa o cristalina de un material, así como la presencia de más de una fase en el caso de mezclas cristalinas con más de un componente. También se emplea

para obtener información morfológica, grado de cristalinidad, tamaño y orientación de los cristales, etc.

Esta técnica de caracterización se basa en los fenómenos de dispersión que tienen lugar como resultado de la interacción de un haz monocromático de rayos X con las capas atómicas de la muestra en estado sólido. Cuando una muestra se expone a un haz monocromático de rayos X y este llega a la primera capa de átomos de la misma, parte de la radiación es dispersada y el resto pasa a la segunda capa de átomos. Una vez llega a la segunda etapa ocurre lo mismo que en la anterior, es decir, parte del haz es dispersado y el resto pasa a la siguiente capa. Este fenómeno se repite en el resto de capas (planos cristalográficos) de la muestra, de modo que la acumulación de estas dispersiones (interferencias constructivas) debidas a la periodicidad cristalina en la muestra da lugar a la difracción. La interferencia constructiva se produce cuando tras la reflexión las ondas difractadas se mueven en fase entre ellas, superponiéndose las intensidades como se muestra en la Figura 3.2. Si por el contrario las ondas están fuera de fase entre ellas la interferencia será destructiva y no se observará intensidad reflejada (Figura 3.2).

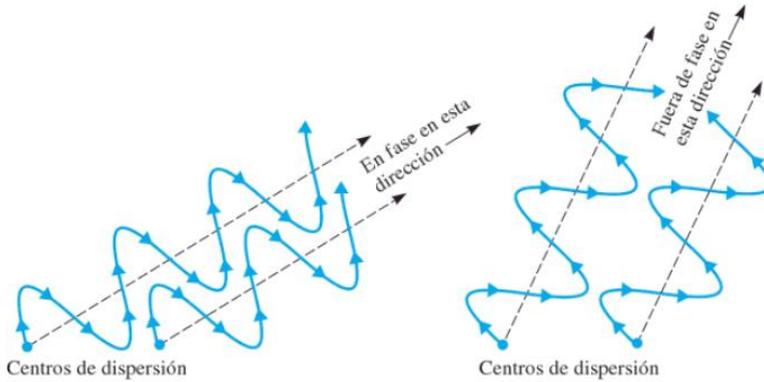


Figura 3.2 Haz de rayos X que incide entre dos centros de dispersión que emiten radiación dispersada en fase (constructiva) o que no están en fase (destructiva) ⁹⁹

La interferencia será constructiva cuando se cumpla la ley de Bragg ¹⁰⁰, que viene dada por la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) \quad \text{Ecuación 3-1}$$

Donde:

- n es un número entero que representa el orden de difracción.
- λ es la longitud de onda del haz de rayos X.
- d_{hkl} es la distancia interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller (h k l).
- θ es el ángulo de incidencia de rayos X.

Las medidas de difracción de rayos X en polvo se llevaron a cabo empleando un difractor CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator, empleando radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$) y con un voltaje e intensidad de 45 kV y 40 mA, respectivamente. Para las medidas se ha empleado un programa de rendija de divergencia variable, con área irradiada igual a 3 mm, en el rango de ángulos desde $2\theta = 2^\circ$ hasta 90° y con adquisiciones a $\Delta(2\theta) = 0.04^\circ$.

3.3.2. Análisis químico mediante Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

La composición química de los materiales zeolíticos se ha determinado mediante espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente.

Para ello la muestra se inyecta en un plasma de acoplamiento inductivo donde se ioniza. Los iones generados emitirán radiación a diferentes longitudes de onda, características de cada elemento, y con una intensidad directamente proporcional a la concentración de dicho elemento, lo que permite su identificación y cuantificación en la muestra.

Los materiales objeto de estudio han sido analizados en un equipo Varian 715-ES. Previamente al análisis, 20-30 mg de la muestra se disgregan en un medio ácido (HNO₃/HF//HCl en proporción volumétrica de 1/1/3) durante 24 horas y se diluyen con agua. Posteriormente, se introduce en el equipo y un sistema de nebulización convierte la muestra en un aerosol que es transportado por Ar hasta la antorcha del plasma. En

el plasma los analitos son excitados y se producen los espectros de emisión atómicos característicos. Es importante utilizar disoluciones patrón comerciales para obtener la curva de calibrado correspondiente a cada elemento, adecuando dicha curva a la concentración aproximada prevista del analito.

3.3.3. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica se basa en la interacción de los electrones con la materia, lo que da lugar a una multitud de señales que formarán a su vez imágenes de alta resolución del material, de las que se puede extraer información sobre la estructura del material, morfología, defectos e incluso la composición química de los materiales estudiados.

Los microscopios electrónicos generan electrones acelerados con longitudes de onda menores que los fotones del espectro visible, por lo que permiten alcanzar amplificaciones mayores en comparación con los microscopios ópticos, pudiendo llegar hasta resoluciones atómicas.

Cuando un haz de electrones acelerados incide sobre la superficie de una muestra da lugar a una serie de fenómenos como son la producción de electrones Auger, electrones secundarios, electrones transmitidos, electrones retrodispersados, etc. El estudio de unos u otros permite obtener distinta información sobre las muestras (Figura 3.3). Estas interacciones se pueden clasificar principalmente en dos grupos: interacciones elásticas, cuando se transmite energía del electrón a la muestra, e interacciones inelásticas cuando parte de la energía es transferida a la muestra (electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, etc.).

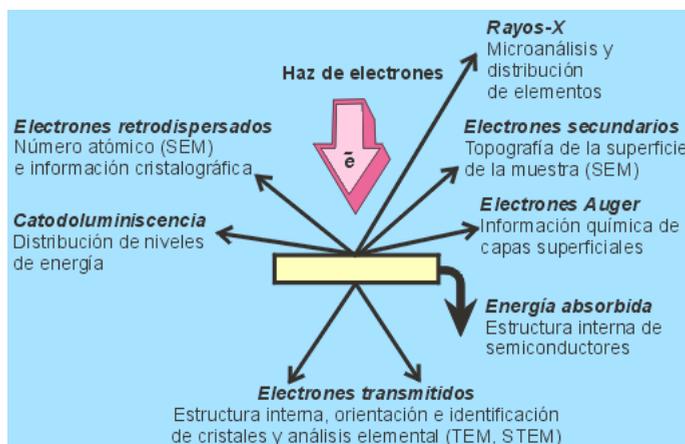


Figura 3.3 Interacción del haz de electrones con la muestra ¹⁰¹

En la presente tesis se han empleado dos tipos de microscopios electrónicos, el microscopio electrónico de Transmisión (TEM, *Transmission electron microscope*) y el microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning electron microscope*).

Microscopía electrónica de Transmisión (TEM y HRTEM)

Esta técnica se ha empleado para estudiar el tamaño y morfología de los cristales de las zeolitas.

En este caso el haz de electrones atraviesa la muestra. Los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo y forman una imagen. Dichas imágenes pueden obtenerse en dos modos diferentes: campo claro, si la imagen se forma a partir del haz transmitido, el cual no ha sufrido

dispersión, o bien campo oscuro cuando se utilizan los electrones dispersados.

Las imágenes TEM de los materiales zeolíticos objeto de estudio se han realizado mediante un microscopio Philips CM10. En aquellas muestras en las que se ha necesitado mayor resolución se han medido adicionalmente en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, concretamente el modelo JEM 2100F de JEOL de 200 kV. Previo a las medidas, se prepara la muestra añadiendo una pequeña cantidad de la zeolita a un vial con isopropanol y se mantiene durante 20 minutos en ultrasonidos para que la muestra este totalmente dispersada. Posteriormente, se deposita una o dos gotas sobre una rejilla de cobre filmada con carbono y una vez seca se procede a la medida.

Microscopia electrónica de Barrido (SEM y FESEM)

La microscopia electrónica de Barrido (SEM) permite determinar la morfología y distribución de tamaño de los cristales de zeolita, así como detectar la presencia de material amorfo o de posibles impurezas.

Mediante esta técnica la superficie del sólido es barrida mediante un rastreo programado con un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas. Cuando el haz interacciona con la muestra da lugar a diversos tipos de señales, siendo los electrones secundarios y los electrones retrodispersados los utilizados por el microscopio de barrido para obtener las imágenes de SEM.

Mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), se consigue obtener gran información sobre la superficie de la

muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor que con el SEM.

Es por ello que se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo Ultra 55 de Zeiss operando a 2.0 kV para obtener las imágenes de los cristales de zeolita. Dicho microscopio cuenta con varios detectores, de electrones secundarios y retrodispersados, que permitirán obtener diferente información de la muestra. La muestra se prepara mediante deposición de una pequeña cantidad de sólido sobre una cinta adhesiva de doble cara fijada previamente al portamuestra.

3.3.4. Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica muy útil ya que puede proporcionar información estructural y de composición. Además, cuando se combina con la adsorción/desorción de una molécula sonda, como la piridina (C_5H_5N), permite determinar las características ácidas de los materiales, cuantificar la acidez total, distinguir la naturaleza de los centros ácidos (Brønsted y Lewis) y determinar la fortaleza de estos centros.

La técnica se basa en la interacción de la piridina, una molécula fuertemente básica, con los centros ácidos del material. Tras la adsorción de esta molécula sonda, en el espectro de infrarrojo aparecen unas bandas de absorción en la zona del espectro comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-1} debido a las vibraciones del anillo de la piridina. Posteriormente, la muestra se somete a temperaturas crecientes de desorción de forma que la

piridina retenida en los centros ácidos de la zeolita es desorbida paulatinamente. Esto nos permitirá determinar la fuerza ácida de los centros Brønsted y Lewis.

En la presente tesis doctoral, las medidas de espectroscopia infrarroja para la determinación de las características ácido-base y la fortaleza ácida de los centros ácidos, se han llevado a cabo en un espectrómetro de infrarrojo Nicolet 710 FTIR y empleando piridina como molécula sonda.

Los materiales a medir se prensan en forma de pastillas autoconsistentes que se deshidratan por tratamiento a 400 ° C y vacío dinámico de 10^{-6} mbar durante la noche. Tras la deshidratación, la muestra se enfría a 150 °C y se registra el espectro IR. A continuación, se introduce piridina hasta alcanzar el equilibrio, se evacúa posteriormente la piridina a vacío para eliminar el exceso y finalmente la muestra se trata a temperaturas de desorción crecientes, registrándose el espectro infrarrojo tras cada una de estas etapas de desorción.

Al analizar los espectros de FTIR se pueden diferenciar las siguientes regiones:

- Región 4000-3000 cm^{-1}

En esta zona del espectro pueden aparecer las siguientes bandas de tensión de los diferentes enlaces O-H presentes en las zeolitas:

- 3745-3700 cm^{-1} : asignada a grupos OH pertenecientes a grupos silanoles externos o debidos a defectos estructurales en el interior de las cavidades de las zeolitas.

- 3680-3650 cm^{-1} : asignadas a grupos hidroxilo de especies de aluminio extra-red.
- 3600-3500 cm^{-1} : asignada a grupos hidroxilo asociados a átomos de aluminio en red, denominados hidroxilos puente (Si-OH-Al). Este tipo de hidroxilos se caracteriza por presentar un carácter ácido fuerte tipo Brönsted.
- 3500 cm^{-1} : aparece una banda correspondiente a los silanoles involucrados en enlaces de hidrógeno con otros silanoles o con oxígenos de la red cristalina. Estos centros se caracterizan por un carácter ácido débil.

- Región 1300-2500 cm^{-1}

En esta zona del espectro se puede estudiar las moléculas orgánicas adsorbidas en la zeolita. Cuando se emplea piridina como molécula sonda, ésta puede interaccionar con los centros ácidos Brönsted, produciéndose la protonación de la base y dando lugar al ion piridinio (PirH^+) que presenta una banda característica a 1545 cm^{-1} en el espectro FTIR. Cuando la interacción de la piridina ocurre con un centro ácido Lewis, la base queda coordinada al centro ácido registrándose una banda característica a 1455 cm^{-1} . Por tanto, mediante esta técnica se consigue diferenciar la naturaleza Brönsted o Lewis del centro ácido.

En el presente estudio se ha empleado piridina como molécula sonda a temperaturas de desorción de 150, 250 y 350 $^{\circ}\text{C}$, y se ha determinado la

cantidad de centros ácidos Brønsted y Lewis en base a las intensidades de las bandas registradas a 1545 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} . Los espectros registrados muestran una disminución de la intensidad de estas señales a temperaturas crecientes como consecuencia de la desorción de la piridina, lo que permite determinar la fortaleza en función de la cantidad de piridina que queda aún retenida a una temperatura determinada.

Con el fin de evaluar la acidez externa de algunas muestras se ha empleado otra molécula sonda, la 2,6-diterbutilpiridina, que sólo puede acceder a los centros ácidos más superficiales. En este caso sólo se ha estudiado la desorción a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. La especie formada por la interacción de esta molécula con los centros ácidos presenta una banda característica a 3365 cm^{-1} , siendo más intensa la banda cuanto mayor sea la acidez superficial del material.¹⁰²

3.3.5. Adsorción-desorción de nitrógeno

La técnica de adsorción y desorción cuantitativa de gases permite obtener información acerca de las propiedades texturales de las zeolitas, tales como el volumen de poro, superficie específica y la distribución del tamaño de poro de las muestras estudiadas. El estudio se lleva a cabo midiendo la cantidad de gas adsorbido en función de la presión parcial, a una determinada temperatura fija, obteniéndose así la isoterma de adsorción. En la literatura se describen seis tipos principales de isotermas que permiten clasificar los materiales según sus propiedades texturales,¹⁰³ siguiendo las recomendaciones de la IUPAC.¹⁰⁴

Con el fin de obtener analíticamente la variación del volumen gas adsorbido en función de la presión han surgido una serie de ecuaciones empíricas y algunos modelos que tratan de explicar el mecanismo de adsorción, entre ellos está el modelo de Henry, el modelo de Langmuir y el modelo de Brunauer-Emmet-Telle (BET).

Para la determinación de la superficie específica se ha empleado el modelo de Brunauer-Emmet-Telle (método BET).¹⁰⁵ Este modelo se basa en dos hipótesis principales:

- La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa.
- Las moléculas de gas se adsorben en capas sucesivas, despreciándose las interacciones entre las moléculas vecinas.

Teniendo en cuenta que la primera hipótesis no se cumple en zeolitas, los valores obtenidos son sólo indicativos en estos materiales.

Cuando se trabaja en un rango de presiones relativas (P/P_0) determinado, habitualmente comprendido en el rango entre 0.05 y 0.33, la ecuación de BET puede emplearse en su forma lineal (Ecuación 3.2.):

$$\frac{P}{x \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{x_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{x_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Donde:

- P es la presión de equilibrio.
- P_0 es la presión de saturación.
- C es la constante relacionada con la constante de equilibrio de adsorción.

- x es el número de moléculas adsorbidas por gramo de adsorbente a una presión P .
- x_m es el número de moléculas de adsorbato que forman una monocapa por gramo de adsorbente.

Con los datos experimentales de adsorción, al representar $\frac{P}{x \cdot (P_0 - P)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ se obtiene una recta, a partir de cuyos valores de la ordenada en el origen y de la pendiente se obtiene los valores de x_m y C . Como la adsorción presenta una naturaleza exotérmica intrínseca, el valor de la C ha de ser positivo. Si por el contrario se obtiene un valor negativo de C esto implicaría que el rango de P/P_0 seleccionado para linealizar la ecuación no es el idóneo.

Durante el análisis lo que realmente se obtiene es el volumen adsorbido de nitrógeno (V) a una presión P , de forma que el número de moléculas adsorbidas (x) se obtendrá a partir de la ecuación de los gases ideales (Ecuación 3.3).

$$P \cdot V = \frac{x \cdot R \cdot T}{N} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

donde N es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol).

Una vez conocido el valor de x_m , el área superficial por gramo de muestra se puede calcular conociendo el área ocupada por cada molécula de adsorbato (A_m). Para el caso del nitrógeno el valor de A_m aceptado es

de 16.2 \AA^2 . Por lo tanto, la superficie específica (S_{BET}) vendrá dada por la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = x_m \cdot A_m \quad \text{Ecuación 3-4}$$

El volumen y área de microporo se puede obtener a partir de los datos de adsorción de N_2 mediante el procedimiento denominado t-plot.¹⁰⁶ Dicho método consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al parámetro t, que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa. Para el cálculo de este parámetro t en \AA se utiliza la ecuación de Harkins y Jura:¹⁰⁷

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

Por lo que al representar el volumen de gas adsorbido frente al parámetro t, para un sólido microporoso, se obtiene una recta con una ordenada en el origen positiva (i). El volumen de microporo (V_{micro}) se obtiene multiplicando este valor i por el factor de densidad del nitrógeno según la siguiente ecuación:

$$V_{micro} = 0.0015468 \cdot i \quad \text{Ecuación 3-6}$$

Para la obtención de todos los parámetros anteriormente citados se realizaron medidas de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a una temperatura de $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ en los equipos Micromeritics ASAP 2420 y Micromeritics TriStar 3000. Para dicha medida se emplean unos 250 mg de muestra previamente deshidratada mediante un pretratamiento a

350 ° C y a vacío. A continuación, se pesa el sólido, se enfría a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) y finalmente se introduce el gas, registrando en volumen de gas adsorbido a la variación de la presión.

3.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas de caracterización más empleadas para conocer el entorno local de un átomo.

Esta técnica se basa en el análisis de la interacción de los momentos magnéticos nucleares de determinados átomos con un campo magnético externo. Dicha interacción produce un desdoblamiento de los niveles energéticos de espín nuclear asociados a las diferentes orientaciones de los momentos magnéticos respecto al campo magnético aplicado. Es por ello que para que un núcleo sea activo en RMN debe tener un espín nuclear distinto de cero.

En el caso de los sólidos, la presencia de una serie de interacciones anisótropicas tienen como consecuencia el ensanchamiento de las líneas con la consiguiente pérdida de resolución y obtención de relaciones señal/ruido bajas. Las interacciones más importantes que afectan al ensanchamiento de las líneas del espectro de RMN son las siguientes:

- Interacciones dipolares: provienen de la interacción del núcleo con el campo magnético fluctuante de un núcleo adyacente. Hay dos tipos, homonucleares y heteronucleares, dependiendo si los átomos tienen o no la misma naturaleza.

- Interacciones cuadrupolares: tienen lugar para núcleos cuadrupolares (momento magnético nuclear $I > 1/2$), ya que tienen distribución asimétrica de la carga nuclear y poseen un momento cuadrupolar eléctrico que interacciona con gradientes de campo eléctrico presentes en el sólido.
- Anisotropía del desplazamiento químico: los electrones modifican el campo magnético experimentado por el núcleo.

Para obtener un espectro de RMN de alta resolución en estado sólido se han desarrollado una serie de técnicas para evitar los fenómenos anteriormente descritos. Una técnica empleada para eliminar las interacciones dipolares e interacciones cuadrupolares y reducir la anisotropía del desplazamiento químico consiste en el giro rápido de la muestra a un ángulo de $54^{\circ}74'$ (ángulo mágico) con respecto al eje del campo magnético externo. Por otro lado, para mejorar la sensibilidad del espectro para núcleos poco abundantes se utiliza la técnica de polarización cruzada, que se basa en el acoplamiento dipolar de núcleos poco abundantes, como el ^{13}C , con un núcleo abundante, normalmente ^1H .

Mediante la resonancia magnética nuclear de sólido con giro en ángulo mágico de aluminio (^{27}Al -MAS-RMN) es posible estudiar la coordinación del aluminio en la estructura. La señal correspondiente al Al tetraédrico, generalmente asociado a aluminio que se encuentra incorporado a la red cristalina de la zeolita, presenta una resonancia centrada en ~ 55 ppm, el Al octaédrico, asociado con especies Al extra-red, presenta una señal a 0 ppm y especies tetraédricas deformadas o pentacoordinadas aparecen a ~ 30 ppm.^{108, 109}

En este trabajo, el núcleo estudiado ha sido el ^{27}Al mediante resonancia nuclear magnética con giro en ángulo mágico (RMN MAS) empleando espectrómetro Bruker AV400. Las medidas para el ^{27}Al se registran a 104.2 MHz con un giro de 10 kHz, una duración de pulso de 0.5 μs y un tiempo entre pulsos de 1 s, empleando la especie $\text{Al}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ como referencia para la determinación de los desplazamientos químicos.

3.3.7. Análisis elemental

La técnica de análisis elemental permite la cuantificación de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre en los materiales, mediante combustión de los mismos a altas temperaturas en atmosferas oxidantes.

En el presente trabajo se empleó para determinar el contenido en carbono e hidrógeno de las zeolitas antes y después de ser usadas en reacción, con el objetivo de determinar la cantidad de coque depositado sobre los catalizadores durante la reacción. Además, se empleó para determinar el contenido en C, H y N de la zeolita ferrierita parcialmente calcinada.

Las medidas se han llevado a cabo en un equipo Fisons EA1108 donde tiene lugar la combustión de las muestras a 1020 °C en presencia de oxígeno puro. Los productos gaseosos generados en esta combustión (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_x) son arrastrados por una corriente de helio, separados en una columna cromatográfica y cuantificados mediante un detector de conductividad térmica (TCD). Para la cuantificación se empleó sulfanilamida como estándar.

3.3.8. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTG)

El análisis termogravimétrico (TGA, *ThermoGravimetrics Analysis*) permite conocer los cambios de peso debido a las diferentes etapas de descomposición (pérdida de agua adsorbida, pérdida de agua de hidratación, descomposición de moléculas orgánicas, etc.) que sufre una muestra durante un aumento de temperatura programada bajo atmósfera controlada.

Por otro lado, la termogravimetría diferencial (DTG, *Differential ThermoGravimetry*) permite determinar la naturaleza del proceso, diferenciando entre procesos endotérmicos y exotérmicos atendiendo a la diferencia de temperatura entre el evento térmico y una referencia.

El estudio termogravimétrico de las muestras se llevó a cabo en un equipo Netzch SAT409 EP con una unidad DTG acoplada a una termobalanza, empleando aproximadamente unos 10 mg de muestra en polvo cargada en un crisol de Al_2O_3 . Las muestras se sometieron a un programa de temperatura, incrementando la temperatura desde temperatura ambiente hasta los 800 ° C con una rampa de 10 ° C/min en flujo de aire.

3.4. Ensayos catalíticos

3.4.1. Oligomerización de penteno

3.4.1.1. Sistema de reacción

La reacción de oligomerización de penteno se llevó a cabo en un reactor tubular continuo de lecho fijo. En la Figura 3.4 se muestra un esquema de los elementos básicos que componen el sistema de reacción.

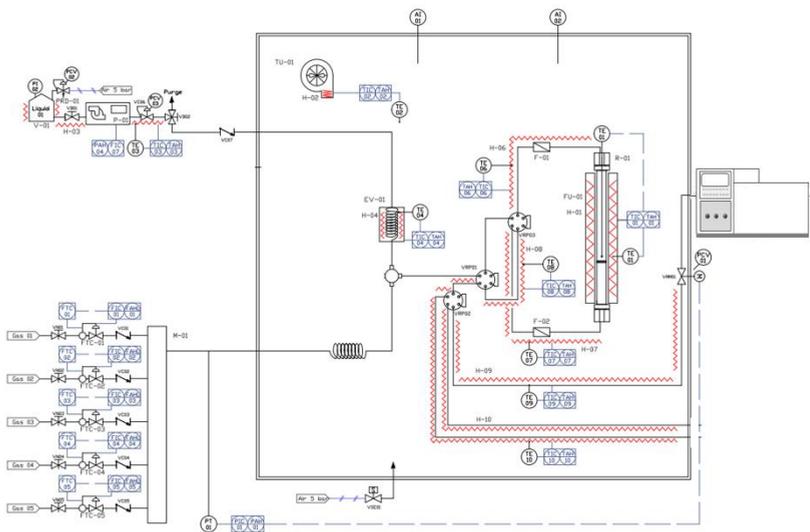


Figura 3.4 Sistema de reacción oligomerización 1-penteno

El sistema de reacción presenta de forma general las siguientes partes integradas en el sistema de operación: zonas de alimentación, zona de precalentamiento, zona de reacción, zona de análisis de los productos de reacción y zona de recogida de los condensados.

La sección de alimentación está compuesta por una sección de alimentación de gases y de otra de líquidos. La alimentación de gas está compuesta por dos controladores de flujo másico, uno de nitrógeno y otro de aire, válvulas de aguja, válvulas anti-retorno y una válvula de seguridad a venteo. El nitrógeno se utilizó para desplazar el aire antes de la reacción, presurizar el sistema de reacción y el depósito del reactivo, así como en la etapa de limpieza una vez finalizada la reacción. En cambio, el aire se empleó sólo en aquellos casos en los que el catalizador fue regenerado.

El sistema de alimentación de líquidos está compuesto por una bomba de HPLC de desplazamiento alternativo positivo para la dosificación del reactivo al reactor, un recipiente de almacenamiento presurizado que contiene el penteno, un regulador de presión, válvula anti-retorno y un manómetro. Además, el sistema cuenta con una restrictor a la salida de la bomba para lograr una presión mínima que favorezca el bombeo a la zona de reacción.

La zona previa a la entrada del reactor, denominada zona de precalentamiento, está compuesta por la línea de acero inoxidable de entrada al sistema y por un evaporador. Dicha línea portadora del reactivo se encuentra calefactada y pasa a través de un evaporador antes de entrar en el reactor. La temperatura habitual de trabajo en la zona de precalentamiento es de 200 °C.

La zona de reacción se divide a su vez en dos partes: reactor y by-pass. El reactor es un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable capaz de trabajar a altas temperaturas y presiones. Este reactor se coloca en el interior de un horno. El horno utilizado cuenta con un termopar interno fijo para controlar la temperatura y se ha comprobado que la altura del lecho catalítico está dentro de la zona isoterma del reactor. En cuanto al reactor,

este cuenta con una malla diseñada con el objetivo de asegurar que el lecho permanezca en la misma posición y dentro de la zona de temperatura isoterma del horno. Además, el reactor cuenta con una vaina en la que se aloja un termopar cuyo extremo queda a una altura media del lecho catalítico.

En cuanto a la zona de by-pass, se utiliza al inicio de la reacción para que el alimento pase directamente a la zona de análisis evitando su paso por el reactor.

El alimento procedente del by-pass o la mezcla de reacción procedente del reactor pasan a un cromatógrafo conectado en línea donde serán analizados. Posteriormente, aguas abajo del cromatógrafo, se ubica una trampa (depósito) donde tiene lugar la condensación de los hidrocarburos. Esta trampa se enfría con un baño de hielo para asegurar la condensación de todos los productos de reacción.

Cabe destacar que todo el sistema operativo de reacción se encuentra calefactado y calorifugado a la temperatura de reacción para evitar la presencia de puntos fríos y condensaciones del propio alimento o de los productos de reacción en las líneas.

3.4.1.2. Procedimiento experimental

En primer lugar, se procede al pastillado y tamizado del catalizador a un tamaño de partícula de 0.25-0.42 mm. Este tamaño de partícula se ha seleccionado para asegurar la ausencia de limitaciones por transferencia de materia intra-partícula (difusión interna).

El lecho se prepara diluyendo el catalizador con SiC con el objetivo de mejorar la conductividad térmica, de evitar efectos térmicos debido a la exotermicidad de la reacción y de evitar la formación de gradientes de temperatura a lo largo del lecho catalítico. El SiC se ha tamizado a 0.6-0.85 mm para facilitar la separación del catalizador al finalizar la reacción.

Tras la carga del reactor, se realiza una prueba de estanqueidad del sistema. Para ello se aísla el sistema del cromatógrafo y se aumenta la presión con nitrógeno hasta alcanzar una presión de unos 50 bares (10 bares por encima de la presión de trabajo). Una vez alcanzada la presión, se corta el flujo de nitrógeno y si tras una hora la presión no ha bajado se considera que el sistema no presenta fugas, se despresuriza el reactor y se realiza una activación in situ del catalizador si fuera necesario.

Posteriormente se prepara el alimento, una mezcla 1-penteno: heptano en relación molar 60:40, y se añade al depósito de alimentación.

Antes de iniciar la reacción, se lleva a cabo un pretratamiento del catalizador a presión atmosférica, consistente en subir la temperatura a 520 °C con una rampa de 2 °C/min en flujo de nitrógeno (200 ml/min), calcinación en flujo de aire (200 ml/min) a 520 °C durante 5 h y enfriamiento posterior a temperatura ambiente en flujo de nitrógeno.

Una vez activado el catalizador, se sube la temperatura de las líneas y del reactor a 200 °C y se presuriza el sistema a 40 bares. Todos los experimentos se han llevado a cabo a 200 °C y 40 bares modificando la velocidad espacial WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*) en un rango comprendido entre 8 y 50 h⁻¹. Una vez alcanzada la presión de trabajo se procede a alimentar la mezcla 1-penteno:heptano por by-pass y se analizan muestras mediante un cromatógrafo conectado en línea hasta obtener tres

análisis iguales. Posteriormente se gira la válvula de by-pass a reactor y se inicia la reacción teniendo en cuenta el tiempo necesario para desplazar el nitrógeno que hay dentro del reactor. Para seguir la evolución del proceso catalítico con el tiempo de reacción (TOS, *Time On Stream*) se realizan análisis sucesivos de la mezcla de reacción en el cromatógrafo conectado en línea. En general las reacciones se han llevado a cabo durante 6 horas.

El cromatógrafo utilizado para analizar los productos de la reacción en línea es un VARIAN CP-3800 equipado con una columna CP-Sil 5CB (25 m x 0.25 mm x 1.2 μ m) conectada a un detector de ionización de llama (FID, acrónimo de *Flame Ionization Detector*) y a un detector de un detector de conductividad térmica (TCD, acrónimo de *Thermal Conductivity Detector*).

En cuanto a los líquidos acumulados en la trampa a la salida del cromatógrafo, se recogen a las 3 y a las 6 horas y se analizan mediante la técnica de destilación simulada.

Una vez transcurridas las 6 horas de reacción, la reacción se da por finalizada cortando el alimento y bajando la temperatura de reacción. Con el reactor y las líneas frías se descarga el lecho catalítico, separando el SiC del catalizador por tamizado.

3.4.1.3. Análisis de los líquidos recogidos

Los productos de reacción recogidos en la trampa de líquidos se analizan según el método ASTM-D2887 empleando un cromatógrafo BRUKER 450GC con sistema de inyección “on column”. El cromatógrafo está equipado con una columna metálica Agilent J&W GC column CP-

Simdist CP7882 de 10 m de longitud y 0.53 mm de diámetro interno. Mediante este método es posible determinar la proporción de las distintas fracciones que conforman el producto en un intervalo de puntos de ebullición comprendida entre 55 °C (C₅) y 545 °C (C₄₄). Los productos de oligomerización se han agrupado en tres fracciones en función de su temperatura de ebullición: nafta, diésel y oligómeros pesados. Los puntos de corte de dichas fracciones se muestran en la Tabla 3.1. Para el tratamiento de datos no se considerará la proporción de penteno y heptano dentro de la fracción del nafta.

Tabla 3.1 Fracciones dentro de los líquidos

| Fracción | Número de carbonos | Temperatura de ebullición |
|----------|--------------------|---------------------------|
| Nafta | 5-10 | Hasta 173.9 °C |
| Diésel | 11-24 | 173.9 °C-391.1 °C |
| Pesados | >24 | 391.1-1000 °C |

3.4.2. Isomerización de buteno

3.4.2.1. Sistema de reacción

La reacción de isomerización de 1-buteno se ha llevado a cabo en un sistema de reacción compuesto por las siguientes zonas: zona de alimentación, precalentador, zona de bypass, zona de reacción, zona de análisis y recogida de posibles líquidos de reacción. En la Figura 3.5 se muestra un esquema general del sistema de reacción.

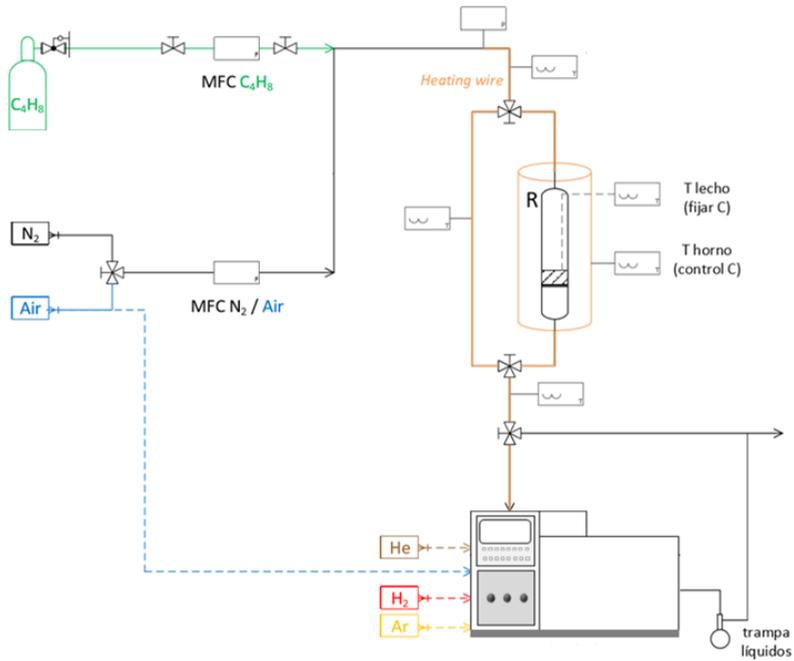


Figura 3.5 Sistema de reacción isomerización 1-buteno

El sistema de alimentación está constituido por tres controladores de flujo másico, uno de aire, otro de nitrógeno y otro de 1-buteno (C_4H_8), válvulas anti-retorno y válvulas todo-nada.

Como alimento se emplea una mezcla de 1-buteno en N_2 , en una relación volumétrica de 3/1. Esta mezcla pasa por la zona del precalentador y posteriormente se dirige con una válvula de tres vías hacia la zona de by-pass o hacia la de reacción.

Todas las líneas del sistema están calefactadas mediante mantas térmicas para evitar posibles condensaciones y su temperatura se controla gracias a la colocación de termopares en varios puntos del sistema.

El sistema de reacción cuenta con un reactor tubular de lecho fijo de cuarzo de 12 mm de diámetro, puesto que la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas elevadas. El reactor, fabricado en cuarzo libre de impurezas, es inerte a los reactantes y a los productos de reacción. En su interior, el lecho catalítico se deposita sobre una frita porosa.

Este reactor se ubica en el interior de un horno cilíndrico de apertura longitudinal, de forma que el lecho catalítico queda localizado en la zona intermedia del reactor asegurando que se encuentra en la zona isoterma del mismo. El seguimiento y control de la temperatura se hace mediante un termopar colocado en una vaina situada en el interior del reactor.

En cuanto a la zona de by-pass, se utiliza al inicio de la reacción para poder estabilizar el alimento y que pase directamente a la zona de análisis evitando su paso por el reactor.

El alimento procedente del by-pass o los productos procedentes del reactor son dirigidos aguas abajo a un cromatógrafo conectado en línea donde serán analizados. Adicionalmente, a la salida del cromatógrafo se recogen los posibles productos condensables en una trampa situada un baño de hielo.

3.4.2.2. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental utilizado para llevar a cabo la reacción de isomerización es muy similar al descrito para la oligomerización. En primer lugar se procede a la carga del reactor, para lo que previamente se ha pastillado y tamizado el catalizador a un tamaño de partícula de 0.25-0.42 mm y se ha mezclado con SiC para la preparación del lecho catalítico.

Tras efectuar la carga, se coloca el reactor dentro del horno, el termopar dentro de la vaina del reactor y se realiza una prueba de estanqueidad. En este caso, al trabajar a presión atmosférica, se presuriza a 2 bar y si después de 30 minutos la presión no se modifica se considera que el sistema está libre de fugas.

Antes de iniciar la reacción se realiza una activación insitu del catalizador. La activación se realiza a presión atmosférica y consiste en subir la temperatura a 520 °C con una rampa de 2 °C/min en flujo de nitrógeno (200 ml/min) y posterior calcinación en flujo de aire (200 ml/min) a 520 °C durante 5 h.

Todas reacciones se han llevado a cabo a 400 °C y a presión atmosférica modificando la velocidad espacial WHSV (Weight Hourly Space Velocity) en el rango comprendido entre 7.5 y 402 h⁻¹.

Una vez activado el catalizador se procede a iniciar la reacción. Para ello en primer lugar se dirige el alimento (1-buteno/N₂) por by-pass hacia el cromatógrafo donde se analizará el flujo hasta obtener tres análisis iguales. Posteriormente se gira la válvula de by-pass a reactor y se inicia la reacción teniendo en cuenta el tiempo necesario para desplazar el nitrógeno dentro del reactor y se realizan sucesivos análisis de los productos para seguir la evolución del proceso catalítico con el tiempo de reacción (TOS,

Time On Stream). Las reacciones se han llevado a cabo durante 6 horas y 24 horas.

El cromatógrafo utilizado para analizar los productos de la reacción es un Bruker GC450 equipado con una columna CP-Al₂O₃/Na₂SO₄ (50 m x 0.53 mm) conectada a un FID y una columna CP-Sil PONA (50 m x 0.21 mm x 0.5 μm) conectada a otro FID.

Una vez transcurridas las 6 o 24 horas de reacción, la reacción se da por finalizada cortando el alimento y bajando la temperatura de reacción. Con el reactor y las líneas frías se descarga el lecho catalítico, separando el SiC del catalizador por tamizado.

Referencias

1. Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F., Synthesis and characterization of a ferrierite made by recrystallization of an aluminium-containing hydrated magadiite1Dedicated to Professor Lovat V.C. Rees in recognition and appreciation of his lifelong devotion to zeolite science and his outstanding achievements in this field.1. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 22 (1), 57-68.
2. Margarit, V. J.; Díaz-Rey, M. R.; Navarro, M. T.; Martínez, C.; Corma, A., Direct Synthesis of Nano-Ferrierite along the 10-Ring-Channel Direction Boosts Their Catalytic Behavior. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57 (13), 3459-3463.
3. Verboekend, D.; Caicedo-Realpe, R.; Bonilla, A.; Santiago, M.; Pérez-Ramírez, J., Properties and Functions of Hierarchical Ferrierite Zeolites Obtained by Sequential Post-Synthesis Treatments. *Chemistry of Materials* **2010**, 22 (16), 4679-4689.
4. Corma, A.; Diaz, U.; Domine, M. E.; Fornés, V., AlITQ-6 and TiITQ-6: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39 (8), 1499-1501.
5. Reboiras, M. A. D., *Química. La ciencia básica*. Thomson: 2008.
6. Bragg, W. H.; Bragg, W. L., The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1913**, 88 (605), 428-438.
7. UNED Universidad Nacional de Educación a Distancia. https://www.intecca.uned.es/difusionigccu/grado/CRISTAMINE/paginas_contenidos/Mineralogia/analisis_04.html#Microsonda (accessed 9/10/2022).

8. Góra-Marek, K.; Tarach, K.; Choi, M., 2,6-Di-tert-butylpyridine Sorption Approach to Quantify the External Acidity in Hierarchical Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (23), 12266-12274.
9. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E., On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62* (7), 1723-1732.
10. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **2015**, *87* (9-10), 1051-1069.
11. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60* (2), 309-319.
12. Lippens, B. C.; de Boer, J. H., Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis* **1965**, *4* (3), 319-323.
13. Harkins, W. D.; Jura, G., An Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Area Occupied by Nitrogen Molecules on the Surfaces of Solids. *The Journal of Chemical Physics* **1943**, *11* (9), 431-432.
14. Fyfe, C. A.; Bretherton, J. L.; Lam, L. Y., Solid-State NMR Detection, Characterization, and Quantification of the Multiple Aluminum Environments in US-Y Catalysts by ^{27}Al MAS and MQMAS Experiments at Very High Field. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (22), 5285-5291.
15. van Bokhoven, J. A.; Koningsberger, D. C.; Kunkeler, P.; van Bekkum, H.; Kentgens, A. P. M., Stepwise Dealumination of Zeolite Beta

at Specific T-Sites Observed with ^{27}Al MAS and ^{27}Al MQ MAS NMR.
Journal of the American Chemical Society **2000**, 122 (51), 12842-12847.

Capítulo 4

*Betas nanocristalinas como catalizadores en el
proceso de oligomerización de olefinas*

4.1. Introducción

Tal y como se ha descrito en la introducción, la oligomerización de olefinas ligeras en presencia de catalizadores ácidos se considera como una ruta potencial para la producción sostenible de combustibles líquidos sintéticos libres de azufre y aromáticos, tales como la gasolina y el diésel.¹⁻³ Este proceso es de especial interés debido a su versatilidad, ya que permite aprovechar corrientes de bajo valor añadido en refinería u olefinas procedentes de fuentes renovables como alimento para producir olefinas en el rango del diésel o de la gasolina.

La reacción de oligomerización puede ser catalizada por centros ácidos tipo Brønsted presentes en catalizadores heterogéneos, y son numerosos los estudios en los que se han descrito diferentes materiales ácidos sólidos para este propósito. Entre ellos destacan los materiales zeolíticos, que han demostrado ser catalizadores eficaces para obtener destilados medios de alta calidad, gracias a propiedades como sus elevadas superficies específicas, el tamaño de sus canales y su selectividad de forma.

En la década de 1980, los investigadores de Mobil desarrollaron un catalizador heterogéneo basado en la zeolita ZSM-5 (topología MFI), que permitía la producción de oligómeros dentro de las fracciones de gasolina o de diésel, simplemente ajustando las condiciones de operación de su proceso MOGD.⁴ El sistema de canales de la estructura MFI, con diámetros de poro de $\sim 5.5 \text{ \AA}$, restringe el grado de ramificación de los productos por selectividad de forma favoreciendo la formación de oligómeros metilramificados.⁵ A este descubrimiento se le atribuye el inicio de numerosos estudios sobre el efecto de la estructura microporosa de diferentes zeolitas para la reacción de oligomerización de olefinas ligeras.^{2, 6-11} El principal

inconveniente asociado a los catalizadores de naturaleza zeolítica es que presentan problemas difusionales, lo que provoca la desactivación del catalizador. Sin embargo, debido a la gran versatilidad en la síntesis de estos materiales es posible diseñar un catalizador zeolítico que aumente la selectividad al producto deseado y que reduzca la velocidad de desactivación mediante la modificación de estructura, tamaño de poro, composición y propiedades físico-químicas.^{9, 12, 13}

En general, se ha observado que las zeolitas de poro medio favorecen la selectividad hacia hidrocarburos más lineales con grupos alquilo menos ramificados que las zeolitas de poro grande. Esto las hace especialmente adecuadas para la producción de fracciones en el rango del diésel de elevada calidad.^{2, 4, 7, 8, 14-16} Además, las dimensiones de sus canales impiden en gran medida la formación de oligómeros y productos aromáticos más pesados que conduciría a una desactivación relativamente rápida del catalizador por bloqueo de los poros y/o deposición de coque. Es por ello que este tipo de zeolitas presentara una vida útil más larga.^{17, 18}

Teniendo en cuenta las tendencias actuales del mercado, especialmente en Europa, cuya demanda de combustibles está centrada más en el diésel que en la gasolina, una de las líneas de investigación más activas en el campo de la oligomerización de olefinas se ha centrado en el estudio y optimización de las propiedades de las zeolitas de poro medio, y en particular de la ZSM-5.^{7, 10, 11} Las zeolitas con estructuras de canales unidimensionales, como la TON o la MTW, mejoran aún más la linealidad de los oligómeros y, por lo tanto, la calidad de la fracción diésel resultante. Sin embargo, la eficiencia catalítica de estos materiales se ve fuertemente reducida por las limitaciones de difusión, especialmente para las olefinas C₅-C₆, a menos que la longitud de estos caminos de difusión se reduzcan,

por ejemplo, mediante la generación de mesoporosidad por tratamientos post-síntesis.¹⁹⁻²³ En cuanto a las zeolitas con sistemas de canales tri-direccionales (3D) de poro grande, tienden a favorecer la formación de productos altamente ramificados y de mayor peso molecular y, ocasionalmente, poliaromáticos voluminosos que conducen a una desactivación más rápida del catalizador y a un diésel de menor calidad en comparación con las zeolitas de poro medio.^{24, 25}

El grupo de Iglesia racionaliza los efectos de la forma, tamaño y conectividad de canales y cavidades de diferentes estructuras zeolíticas en base a diferentes descriptores, como el parámetro de selectividad a oligómeros verdaderos (aquellos formados únicamente a partir de la olefina alimento).²⁶ Concluyen que la estructura de la zeolita no tiene un efecto directo sobre la isomería esquelética de los productos, pero que sí influye en el crecimiento de la cadena de productos y en la capacidad de los oligómeros primarios "verdaderos" para difundir fuera de los cristales sin verse involucrados en reacciones secundarias no deseadas de isomerización y de craqueo tipo β -escisión. La limitación estérica hacia la formación de cadenas más grandes por las dimensiones de los poros en zeolitas con canales mono-direccionales (1D) como la TON o la MOR, es la razón de su elevada selectividad a productos de oligomerización frente a productos de craqueo por β -escisión. Por otro lado, las zeolitas 3D como MFI, BEA o FAU, con cavidades y/o intersecciones de canales, favorecerán la formación de oligómeros más voluminosos en estas cajas y/o cruces, productos demasiado grandes para difundir a través de los canales que, por lo tanto, quedarán retenidos dando lugar a la formación de precursores de coque o bloqueando los poros, o craquearán en oligómeros más ligeros. Por lo tanto, en las zeolitas 3D de poro grande, se favorecerán

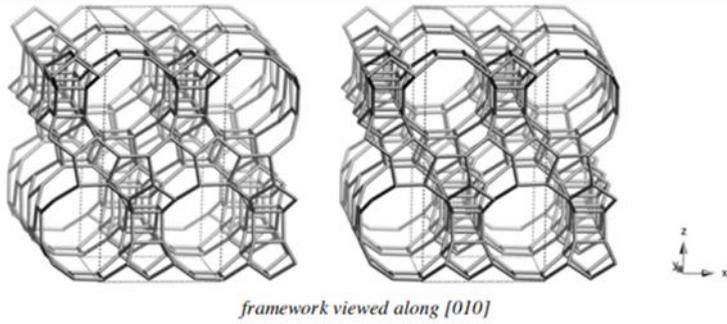
reacciones secundarias no deseadas como la isomerización, el craqueo y la hetero-oligomerización, lo que lleva a una distribución más amplia de productos, lejos de la que se obtendría si tuviera lugar solo la oligomerización “verdadera”.

El grupo de Lobo demostró que la velocidad de reacción en la oligomerización de 1-buteno en zeolitas H-beta está controlada por la difusión de los oligómeros hacia el exterior de los microporos.¹³ Esto favorece la producción de productos más pesados en comparación con la ZSM-5 de poro medio, como también se observó en artículos anteriores de Yoon et al.^{27, 28} Del estudio, realizado en fase líquida en condiciones industrialmente relevantes, se concluyó que cuando la difusión es más lenta que la reacción, las olefinas estarán mayor tiempo dentro de la estructura de la zeolita aumentando como consecuencia el número de pasos de oligomerización y, por lo tanto, el peso molecular de los productos.¹³ Esto también aumentaría la probabilidad de isomerización y / o de reacciones de craqueo. Sin embargo, si los caminos difusionales se reducen sustancialmente dentro de las zeolitas tridimensionales de poro grande como es el caso de la Beta, los oligómeros “verdaderos” podrían salir de la estructura de los microporos antes de verse involucrados en reacciones secundarias. Esta tendencia ya había sido observada con el uso de catalizadores ácidos sólidos mesoporosos²⁶ y con la mordenita jerárquica.²⁵ Además, en esos casos, cabría esperar que la probabilidad de formar aromáticos voluminosos no deseados se reduzca sustancialmente.¹³ La reducción de los caminos difusionales sería aún más relevante a la hora de convertir olefinas más grandes, como los C₅, debido a su mayor potencial para formar productos de mayor peso molecular que favorecería el bloqueo de los poros de zeolita.^{29, 30}

Entre las zeolitas tridimensionales de poro grande, la zeolita Beta es una zeolita industrialmente relevante con aplicaciones catalíticas en petroquímica,^{6, 31} en química fina,³² en procesos de transformación de biomasa³³⁻³⁵ y en química ambiental.³⁶ Su amplio uso se atribuye a la combinación de su estructura cristalina abierta, con un sistema de canales interconectados en las tres direcciones,³⁷ y a la capacidad de ser sintetizada bajo composiciones químicas muy diversas.³⁸⁻⁴¹

La zeolita Beta es una zeolita de poro grande con estructura tipo BEA formada por dos polimorfos, A y B, que poseen simetrías diferentes (tetragonal y monoclinica, respectivamente). Estos polimorfos presentan un sistema tridireccional de canales abiertos a través de anillos de 12 miembros, de sección elíptica y perpendiculares entre sí, coincidiendo con los tres ejes cristalográficos. En el cruce de estos tres canales existen cavidades cuyas dimensiones varían en un intervalo de 9 a 10 Å. Los dos canales paralelos a los ejes *a* y *b* son lineales y tienen un diámetro de 7.6 x 6.4 Å, mientras que los canales paralelos al eje *c* son más tortuosos y tienen un diámetro de 5.6 x 5.6 Å^{42,43}. En la Figura 4.1 se muestra la estructura de la zeolita beta.

A



B

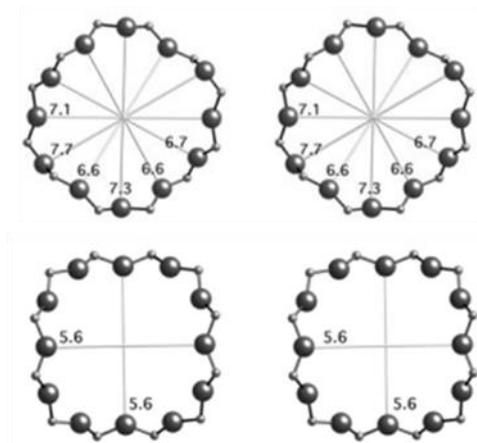


Figura 4.1 a) Estructura tipo BEA en dirección [010] y b) vista transversal de los canales de la zeolita beta en dirección [001] y [001]

La necesidad de mejorar la accesibilidad a los centros activos y de facilitar la difusión tanto de reactivos como de productos justifica el interés mostrado en desarrollar metodologías para su obtención en forma nanocristalina, con tamaños de cristal inferiores a 100 nm, aumentando así la proporción de superficie externa expuesta al medio de reacción y acortando los caminos difusionales. La primera Beta nanocristalina, con tamaños de cristal comprendidos en un intervalo de 10 a 100 nm, fue sintetizada por Cambor y col. en condiciones hidrotermales empleando hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como agente director de estructura orgánica (ADEO) en ausencia de cationes de metales alcalinos.^{44, 45} Mediante este procedimiento se obtuvieron Betas nanocristalinas con diferentes relaciones Si/Al (de 6 a 50), pero con bajo rendimiento a sólido, en torno al 50% para muestras sintetizadas con relaciones Si/Al superiores a 10.^{44, 45} Otros autores han descrito resultados similares utilizando TEOH como ADEO en condiciones de síntesis hidrotermal.⁴⁶⁻⁴⁸ En otros trabajos se ha descrito la síntesis de nanobetas con rendimientos superiores, pero utilizando procedimientos y/o ADEOs difíciles de aplicar o de utilizar en caso de querer llevarlo a cabo a mayor escala. Por ejemplo, se ha descrito la obtención de zeolitas beta mesoporosas de alta relación Si/Al ~ 8–30 formadas por la agrupación de nanocristales uniformes (20–100 nm) con un alto rendimiento a sólido (~80–90%) utilizando TEOH pero empleando procedimientos de conversión asistida por vapor (SAC).^{49, 50} Estas metodologías SAC son difíciles de escalar para aplicaciones industriales. Por otro lado, también se ha conseguido obtener betas nanocristalinas (50-100 nm) con alto contenido en sílice (relación Si/Al 10-30) y buenos rendimientos sólidos (85 %), pero utilizando compuestos orgánicos rígidos y voluminosos que contienen grupos fenilo o bifenilo, tales como cloruro de polidialildimetilamonio,⁵¹ dicloruro de 3,10-

diazoniabicyclo [10.2.2] hexadeca - 12,14,15-triene-3,3,10,10-tetrametilo⁵² o 4,4'-trimetilenebis(N-metil,N-bencil-piperidinio).⁵³ Por lo tanto, la síntesis eficiente de zeolitas Beta nanocristalinas con alto contenido de sílice y con alto rendimiento a sólido utilizando ADEO simples sigue siendo un tema desafiante y relevante.

En base a lo citado anteriormente, este capítulo se centra en la síntesis y caracterización de zeolitas Beta (BEA) con tamaño de cristal nanométrico (<30 nm) así como en la evaluación de su comportamiento catalítico en la reacción de oligomerización en fase líquida de 1-penteno. Para la obtención de zeolitas Beta de tamaño nanocristalino se ha empleado un compuesto orgánico dicatiónico alquilado como agente director de estructura.

4.2. Síntesis de zeolitas beta nanocristalinas

Tal y como se ha descrito en el Capítulo 2 de materiales y metodología se propone el uso de moléculas dicatiónicas sencillas, basadas en diaminas cíclicas cuaternizadas, como nuevos agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) para la síntesis de zeolita beta de tamaño nanocristalino.

Como punto de partida se seleccionó como agente director de estructura orgánico (ADEO) la molécula ADEO-C4 (ver Figura 4.2) y en condiciones alcalinas se evaluó la influencia de diferentes variables de síntesis, como la relación Si/Al (15, 30), la relación ADEO/Si (0.2, 0.4) y la relación H₂O/Si (15, 30), en las propiedades de las zeolitas obtenidas en condiciones hidrotermales a 150 °C durante de 10 días.

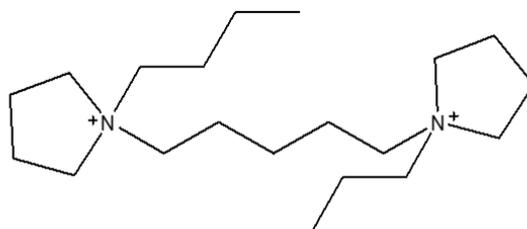
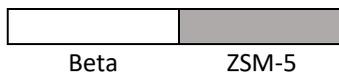


Figura 4.2 Agente director de estructura orgánico, ADEO-C4 usado en la síntesis de la zeolita nanobeta

El resultado del estudio de estas variables en la síntesis se muestra en la Tabla 4.1, donde se aprecia que, en presencia del ADEO-C4, cristaliza preferentemente la zeolita ZSM-5. Esta tendencia se acentúa para altas relaciones Si/Al (~30) y para geles diluidos ($H_2O/Si \sim 30$), y los resultados concuerdan con los reportados por Burton y col. obtenidos bajo condiciones de síntesis similares.⁵⁴ Cabe destacar que, utilizando este ADEO, la zeolita beta sólo cristaliza a relaciones molares Si/Al, ADEO/Si y H_2O/Si de 15, 0.4 y 10, respectivamente, (Beta-15-OH), y no se consigue en ningún caso obtener zeolita Beta con relación Si/Al de 30.

Tabla 4.1 Diagrama de fases obtenidos usando ADEO-C4 como ADEO en medio alcalino, a 150 °C y t=10 días

| | | Si/Al | | | |
|---------------------|----|---------|-------------------|---------|-----|
| | | 15 | | 30 | |
| | | ADEO/Si | | ADEO/Si | |
| | | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.4 |
| H ₂ O/Si | 10 | | Beta-15-OH | | |
| | 30 | | | | |



En vista a los resultados obtenidos con el ADEO-C4 y con el objetivo de favorecer la nucleación y cristalización de la zeolita de poro grande beta frente a la de poro medio ZSM-5 para altas relaciones de Si/Al, se pensó en utilizar una molécula dicatiónica como ADEO similar a la ADEO-C4 pero con grupos heterocíclicos terminales más grandes (ver ADEO-C6, Figura 4.3). Esta hipótesis se basa en el hecho de que grupos terminales heterocíclicos de mayor tamaño dificultarán la nucleación de la zeolita ZSM-5 debido a las restricciones de tamaño anfitrión-huésped, y favorecerán la cristalización de la zeolita Beta de poro grande. Por lo tanto, se probó la molécula ADEO-C6 como ADEO en las mismas condiciones de síntesis antes utilizadas para el ADEO-C4.

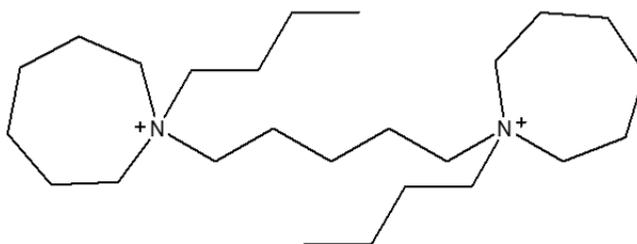


Figura 4.3 Agente director de estructura orgánico, ADEO-C6, usado en la síntesis de la zeolita nanobeta

Como se puede ver en la Tabla 4.2, empleando ADEO-C6 se obtiene la formación preferente de la zeolita beta en un rango de condiciones más amplio que con el ADEO-C4, y es posible cristalizar zeolita Beta pura de relación Si/Al de 30 (Beta-30-OH). Es importante resaltar que las zeolitas se obtienen en todos los casos con rendimientos a sólido superiores al 95 %.

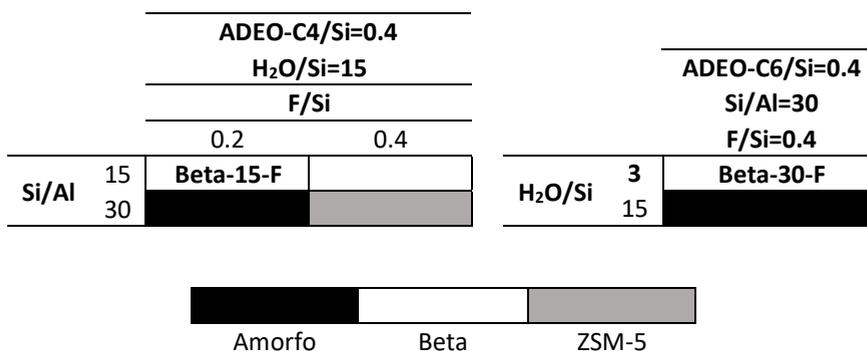
Tabla 4.2 Diagrama de fases obtenidos usando ADEO-C6 como ADEO en medio alcalino, a 150 °C y t=10 días

| | | Si/Al | | | |
|---------------------|----|---------|-----|---------|------------|
| | | 15 | | 30 | |
| | | ADEO/Si | | ADEO/Si | |
| | | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.4 |
| H ₂ O/Si | 10 | | | | Beta-30-OH |
| | 30 | | | | |

| | | |
|--------|------|-----------|
| | | |
| Amorfo | Beta | Beta+ZSM5 |

Para determinar si la presencia de este agente director de estructura orgánico dicatiónico es el origen de la obtención de cristales pequeños, se diseñó una tanda de experimentos en medio fluoruro, medio en el cual se suele favorecer la obtención de cristales de mayor tamaño a los obtenidos para zeolitas sintetizadas en medio básico. En la Tabla 4.3 se muestra que ha sido posible la síntesis de zeolitas beta de relaciones Si/Al=15 y 30 en medio fluoruro, empleando las moléculas dicatiónicas ADEO-C4 y ADEO-C6, respectivamente (Beta-15-F y Beta-30-F).

Tabla 4.3 Diagrama de fases obtenidos usando ADEO-C4 y ADEO-C6 como ADEO en medio fluoruro, a 150 °C y t=10 días



4.4. Caracterización de las zeolitas beta nanocristalinas

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados del análisis químico tanto de la zeolita comercial de referencia, CP811, como de los materiales sintetizados, y se comparan con las relaciones utilizadas en el gel de

síntesis. En los cuatro casos la composición del sólido final es muy similar a la de síntesis y el rendimiento a sólido obtenido, calculado en función de la cantidad de óxidos precursores utilizados en la síntesis, es superior al 95 %. Según los espectros de RMN MAS ^{27}Al , en las cuatro zeolitas todo el aluminio está coordinado tetraédricamente (Al^{IV}) en posiciones de red (ver Figura 4.4), tal y como se puede deducir de la presencia de una única señal centrada en ~ 54 ppm.

Tabla 4.4. Análisis químico de las muestras nanoBetas sintetizadas y zeolita comercial CP811

| Muestra | ADEO | Si/Al ^{a)} | Si/Al ^{b)} |
|------------|---------|---------------------|---------------------|
| Beta-15-OH | ADEO-C4 | 15 | 15.3 |
| Beta-30-OH | ADEO-C6 | 30 | 30.6 |
| Beta-15-F | ADEO-C4 | 15 | 16 |
| Beta-30-F | ADEO-C6 | 30 | 29.8 |
| CP811 | - | 13 | 13 |

a) Relación Molar Teórica Si/Al b) Relación molar Si/Al determinado mediante ICP

Parte de este aluminio tetraédricamente coordinado en la red de la zeolita pasará a posiciones extra-red durante el tratamiento de calcinación necesario para eliminar el ADEO y obtener la zeolita en su forma ácida. Estas especies de Al extrared están en coordinación octaédrica y se pueden detectar mediante espectroscopia sólida de RMN de sólidos de ^{27}Al debido a la aparición de una banda adicional centrada en ~ 0 ppm (ver Figura 4.4

B). Comparando los espectros antes y después de calcinar se estima que cerca del 80% de las especies de aluminio permanecen como Al^{IV} en la red cristalina de las zeolitas nanobeta calcinadas, un porcentaje similar al obtenido para el material comercial CP811.

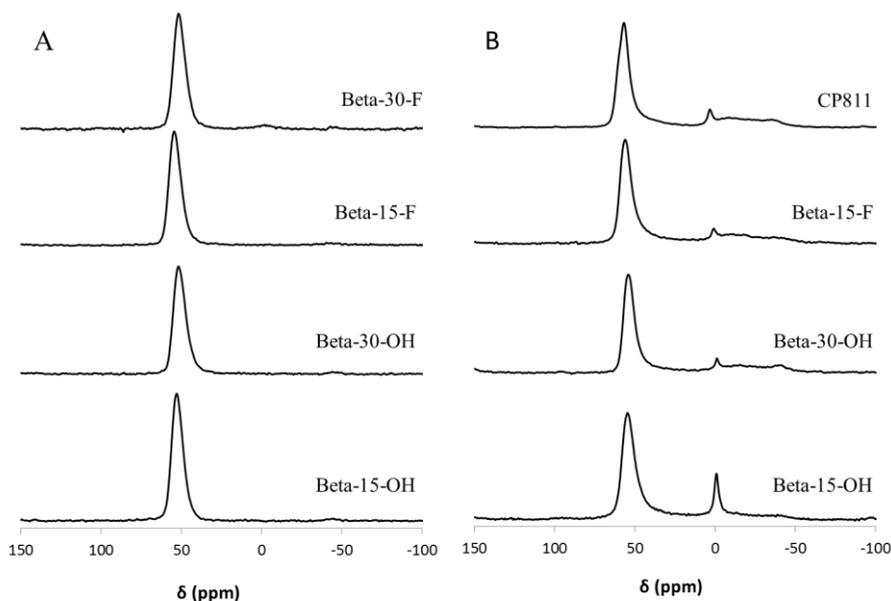


Figura 4.4 Espectro RMN MAS de sólidos ^{27}Al obtenidos para las nanobetas A) sin calcinar y B) calcinadas

En la Figura 4.5 y Figura 4.6 se muestran los difractogramas de rayos X en polvo para las muestras Beta-15-OH, Beta-30-OH, Beta-15-F, Beta-30-F y CP811. Todas ellas presentan el patrón de difracción característico de la estructura BEA, no observándose la presencia de otras fases

crystalinas ni de material amorfo. Sin embargo, las diferencias observadas en la anchura e intensidad de los picos denotan diferencias en el tamaño de cristal entre las muestras. Los difractogramas correspondientes a los catalizadores preparados en medio alcalino (Beta-15-OH y Beta30-OH) presentan picos de difracción más anchos y de menor intensidad en comparación al resto de materiales, lo que sugiere que estas dos zeolitas presentarán un tamaño de nanocristal inferior al resto.

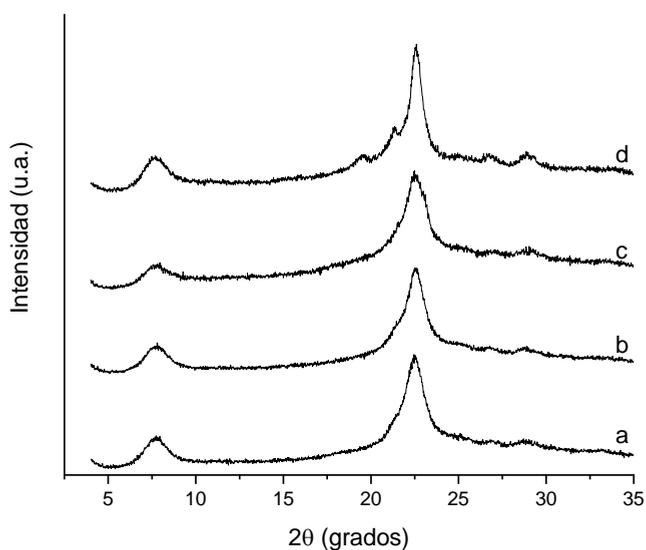


Figura 4.5 Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras sin calcinar: a) Beta-15-OH, b) Beta-30-OH, c) Beta-15-F y d) Beta-30-F

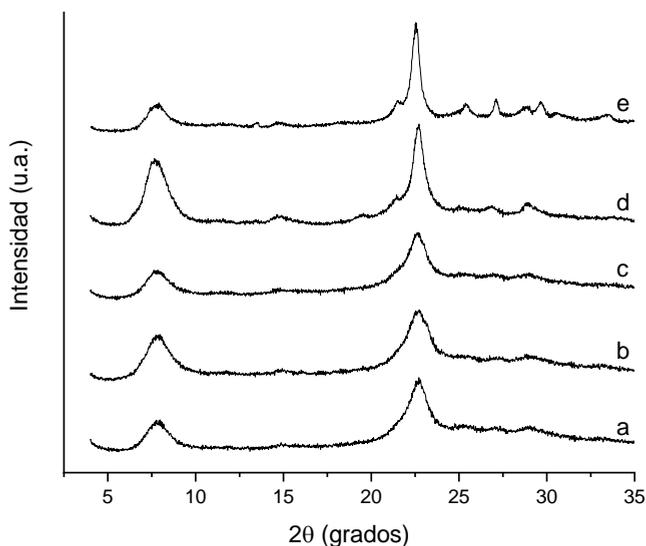


Figura 4.6 Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras calcinadas: a) Beta-15-OH, b) Beta-30-OH, c) Beta-15-F, d) Beta-30-F y e) CP811

La morfología y tamaño de los cristales de los materiales Beta-15-OH, Beta-30-OH, Beta-15-F y Beta-30-F se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes confirman la formación de cristales homogéneos muy pequeños para las muestras Beta-15-OH y Beta-30-OH (ver Figura 4.7 a y b), lo que concuerda con lo sugerido por el patrón de difracción. Además, las imágenes de microscopía TEM revelan que el tamaño promedio de partícula es de ~10 nm y de 10-15 nm

para las muestras Beta-15-OH y Beta-30-OH, respectivamente (ver Figura 4.8 a y b). Las muestras sintetizadas en medio fluoruro, Beta-15-F y Beta-30-F, también son nanocristalinas y presentan tamaños de cristal promedios de 10 y de ~30-40 nm respectivamente (ver Figura 4.8 c y d). Finalmente, la zeolita comercial, CP811, presenta mayor tamaño de cristal (~30-40 nm, ver Figura 4.8 e) en comparación a las dimensiones de los catalizadores con relación Si/Al similar, Si/Al ~15. Cabe destacar que tanto la Beta-15-F como la Beta-30-F presentan tamaños de cristales muy inferiores a los reportados por otros autores para Betas obtenidas en medio fluoruro, cuyos tamaños de cristal suelen ser micrométricos.^{55,56}

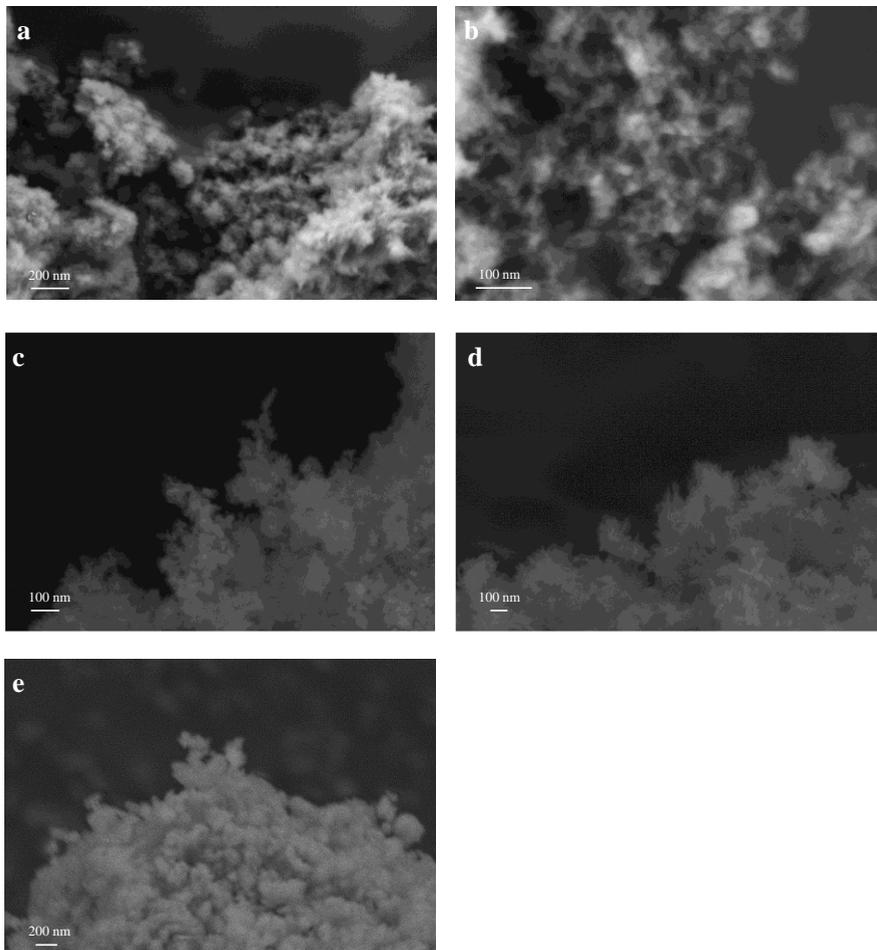


Figura 4.7 Imágenes de FE-SEM de las muestras: a) Beta-15-OH, b) Beta-30-OH, c) Beta-15-F, d) Beta-30-F y e) CP811

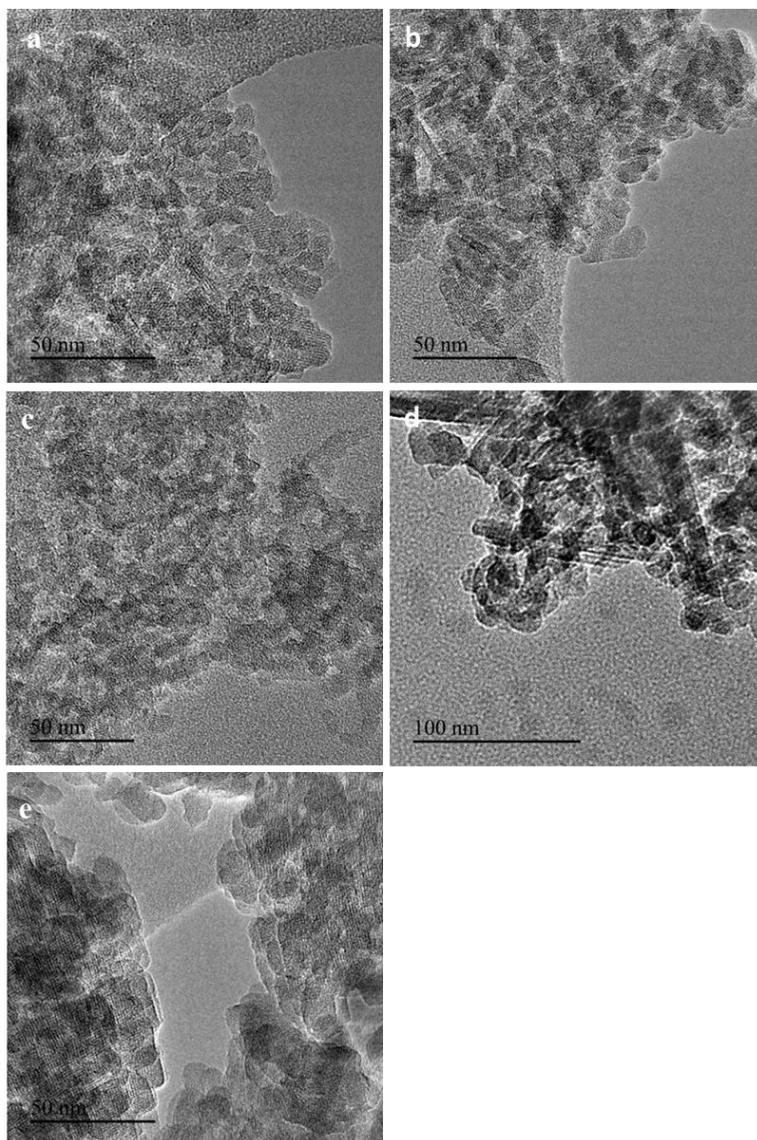


Figura 4.8 Imágenes TEM de las muestras: a) Beta-15-OH, b) Beta-30-OH, c) Beta-15-F, d) Beta-30-F y e) CP811

En la Tabla 4.5 se comparan las propiedades texturales de las nanobetas sintetizadas con las de la zeolita comercial CP811. A pesar de que todas las zeolitas sintetizadas tienen una superficie de microporo algo inferior a la de la zeolita comercial CP811, presentan valores de área BET y área externa mucho mayores. Estos valores de superficie externa, mayores para las dos muestras sintetizadas en medio alcalino y para relaciones Si/Al de 15 correlacionan directamente con los tamaños de cristal estimados por microscopía electrónica.

Tabla 4.5 Propiedades texturales de las nanobetas sintetizadas y de la zeolita comercial CP811

| | A_{BET} (m^2/g) | A_{ext} (m^2/g) | A_{micro} (m^2/g) | V_{micro} (cm^3/g) |
|------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Beta-15-OH | 757 | 439.9 | 317.5 | 0.15 |
| Beta-30-OH | 738 | 428.7 | 309.5 | 0.14 |
| Beta-15-F | 719 | 396.2 | 323.6 | 0.15 |
| Beta-30-F | 568 | 241.1 | 327.4 | 0.16 |
| CP811 | 580 | 203.1 | 378.4 | 0.18 |

Las propiedades ácidas de estos materiales se han estudiado mediante adsorción/desorción de piridina monitorizada por espectroscopía FTIR. Los espectros FTIR en la zona de vibración de los enlaces C-C obtenidos para las nanobetas tras la adsorción de piridina y su desorción a 150, 250 y 300 °C están representados en la Figura 4.9. Todas las zeolitas estudiadas muestran una banda a 1545 cm^{-1} , característica del ion piridinio obtenido

por protonación de la molécula sonda en los centros ácidos de Brönsted, y otra banda a 1455 cm^{-1} asociada a la piridina coordinada a los centros ácidos Lewis. En las dos muestras de mayor contenido en Al, la intensidad de la banda correspondiente al ion piridinio disminuye solo ligeramente al aumentar la temperatura de desorción de 150 a 350 °C. Esto indica que tienen una mayor proporción de centros ácidos Brönsted con fuerza suficiente como para retener la piridina a 350 °C en comparación con la zeolita comercial CP811 o las sintetizadas con relación Si/Al=30.

La cantidad de centros ácidos tipo Brönsted y Lewis por gramo de zeolita (ver Tabla 4.6) se han determinado a partir de la intensidad de las bandas IR centradas en 1545 y 1455 cm^{-1} , respectivamente, y aplicando los coeficientes de extinción publicados por Emeis.⁵⁷ Según los resultados obtenidos, las zeolitas sintetizadas tienen un número de centros ácidos Brönsted total menor que la zeolita comercial CP811 pero las dos de relación Si/Al=15 presentan una mayor proporción de centros ácidos Brönsted capaces de retener la piridina a 350 °C. Como era de esperar, las dos zeolitas Beta de tamaño nanométrico sintetizadas con una relación Si/Al de 30 y, por tanto, con un menor contenido de Al, muestran una menor densidad de centros ácidos Brönsted (ver Tabla 4.6).

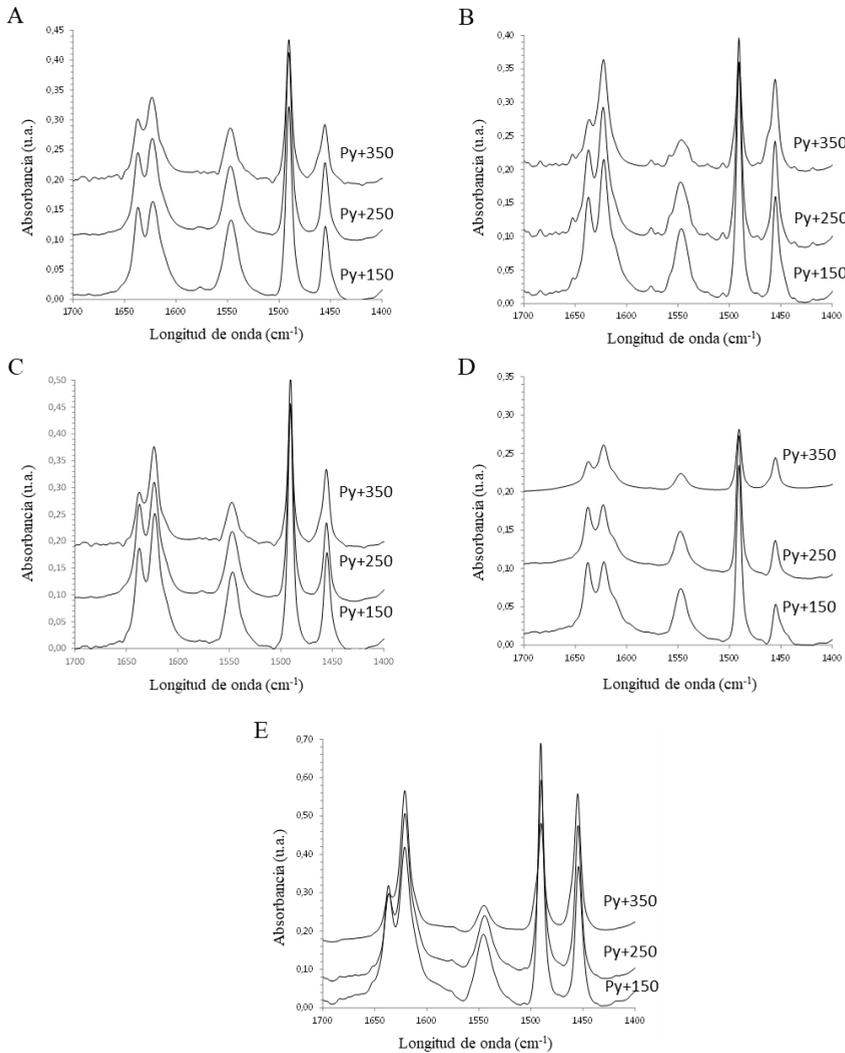


Figura 4.9 Espectros FTIR de transmisión en la región de estiramiento C-C de las diferentes zeolitas Beta de tamaño nanométrico después de la adsorción de piridina seguida de desorción a 150, 250 y 350 °C: a) Beta-15-OH, b) Beta-30-OH, c) Beta-15-F, d) Beta-30-F y e) CP811

Tabla 4.6 Propiedades ácidas de las muestras, medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de piridina

| | Brönsted ($\mu\text{mol Pir./g}$) | | | Lewis ($\mu\text{mol Pir./g}$) | | |
|------------|--|-------|-------|-------------------------------------|-------|-------|
| | 150°C | 250°C | 350°C | 150°C | 250°C | 350°C |
| Beta-15-OH | 146 | 130 | 94 | 68 | 64 | 52 |
| Beta-30-OH | 110 | 98 | 47 | 84 | 82 | 71 |
| Beta-15-F | 163 | 144 | 88 | 87 | 75 | 71 |
| Beta-30-F | 71 | 53 | 23 | 24 | 21 | 19 |
| CP811 | 220 | 165 | 85 | 211 | 205 | 193 |

Por otro lado, se sabe que las zeolitas sintetizadas en medios fluoruro en lugar de en medios alcalinos, son más hidrofóbicas, principalmente debido a su mayor tamaño de cristal y menor número de defectos, por lo que presentan menor cantidad de silanoles, hecho que es más significativo en el caso de las zeolitas con alto contenido de sílice. En cuanto a la diferente naturaleza hidrófila de las zeolitas Beta-F y Beta-OH presentadas en este estudio, se cree que las diferencias entre las dos nanobetas de Si/Al = 15 no deberían ser significativas, debido a su pequeño tamaño de cristal. De hecho, ambos materiales presentan una banda intensa a 3745 cm^{-1} en los espectros FT-IR (ver Figura 4.10) asignada a los silanoles externos, lo que concuerda con sus elevadas áreas superficiales externas obtenidas. La intensidad de esta banda es muy similar también en el caso de la zeolita

Beta-30-OH, a pesar de su menor contenido en aluminio, por lo que estas tres muestras deberían presentar una hidrofobicidad comparable. Sin embargo, la muestra Beta-30-F, con un tamaño de cristal algo mayor, presenta un menor número de silanoles, como se deduce de la menor intensidad de la banda correspondiente. Tendrá, por tanto, un carácter más hidrófobo.

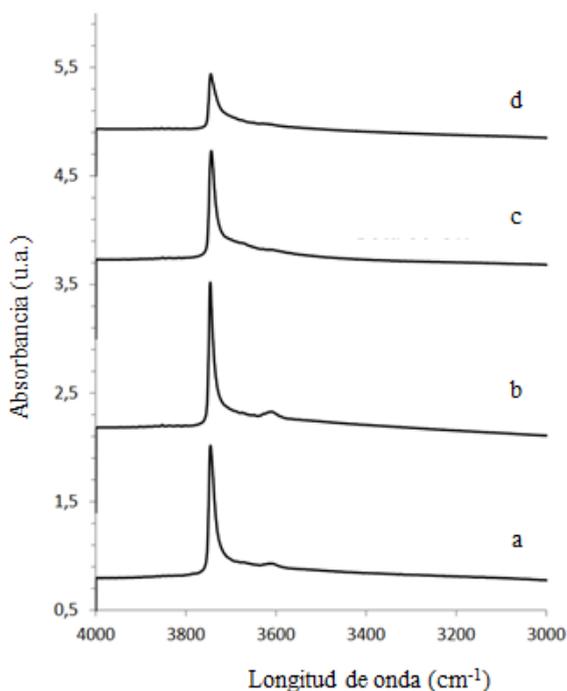


Figura 4.10 Espectro de Trasmisión FTIR en la región O-H de las diferentes zeolitas: a) Beta-15-OH, b) Beta-15-F, c) Beta-30-OH, d) Beta-30-F

4.5. Zeolitas beta nanocristalinas como catalizadores para la oligomerización de penteno

Como se muestra en la sección anterior, las muestras Beta-15-OH y Beta-15-F presentan tamaño de cristal, textura y propiedades ácidas comparables a pesar de haber sido preparadas mediante procedimientos diferentes (medios alcalinos y fluoruro). Las zeolitas Beta-15-OH y Beta-30-OH presenta un tamaño de cristal y propiedades texturales comparables entre sí, pero difieren en el número de centro ácidos Brönsted. Al comparar las dos zeolitas preparadas en medio fluoruro, Beta-15-F y Beta-30-F, ambas difieren tanto en tamaño de cristal como en acidez, pero los cristales de esta última son comparables en tamaño a los de la zeolita comercial de referencia CP811, la cual tiene una densidad de centros ácidos Brönsted significativamente mayor.

Por lo tanto, el estudio del comportamiento catalítico de este conjunto de nanobetas en el proceso de oligomerización de 1-penteno permitirá determinar la influencia del número de centros activos sobre la actividad inicial, la velocidad de desactivación y la selectividad a los distintos productos para dos intervalos de tamaño de cristal, por debajo de 15 nm para Beta-15-OH, Beta-15-F y Beta-30-OH, y en el intervalo de 30 a 40 nm para Beta-30-F y CP811.

La oligomerización de 1-penteno a combustibles líquidos se ha llevado a cabo en condiciones de fase líquida, a 200 °C y 40 bar, variando la velocidad espacial en valores comprendidos entre 8-25 h⁻¹. La variación de la actividad de las cinco nanobetas para la conversión de 1-penteno frente al tiempo de reacción (TOS, *time on stream*) para una velocidad espacial de 8 h⁻¹ se compara en la Figura 4.11.

La actividad y la estabilidad frente a la desactivación son significativamente más altas para las tres zeolitas Beta de menor tamaño de cristal, de 10–15 nm, y con valores de área de superficie externa superiores a 390 m²/g (Beta-15-OH, Beta-30-OH y Beta-15-F).

La zeolita beta comercial CP811 y la Beta-30-F, ambas con tamaños de cristal en el rango de 30 a 40 nm, presentan una actividad inicial elevada, pero difieren de las de tamaño de cristal menor en una mayor velocidad de desactivación con el tiempo de reacción (TOS). Así, la zeolita de referencia comercial CP811 desactiva más deprisa que las Beta-15-OH y Beta-15-F, pero presenta una mayor estabilidad hacia la desactivación que la Beta-30-F, con una densidad de centros ácidos Brönsted considerablemente menor (ver Tabla 4.6). Esta tendencia observada concuerda con los resultados obtenidos previamente con zeolitas ZSM-5.²

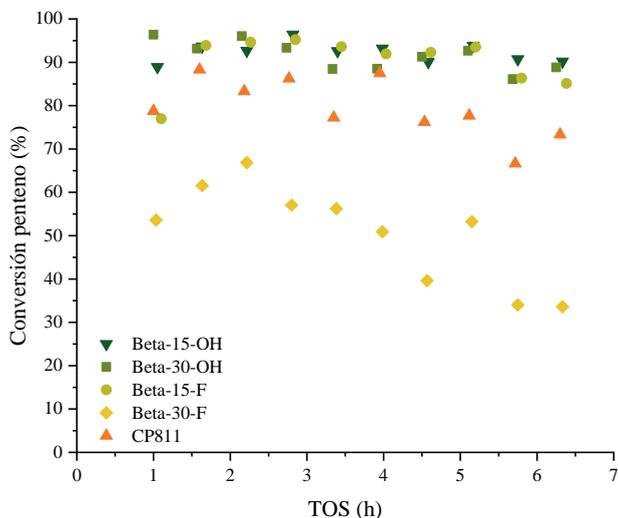


Figura 4.11 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas Beta-15-OH, Beta-30-OH, Beta-15-F, Beta-30-F y CP811 a 200°C, 40 bar y WHSV=8 h⁻¹

Con el objetivo de apreciar diferencias en el comportamiento catalítico de las tres nanobetas más activas, se emplearon velocidades espaciales superiores, concretamente de 14 y 25 h⁻¹. En la Figura 4.12 se puede apreciar como en estas condiciones más severas las dos betas nanocristalinas de relación Si/Al de 15 son las más activas, siendo la muestra sintetizada en medio OH (Beta-15-OH) ligeramente más activa que la zeolita obtenida en medio F (Beta-15-F).

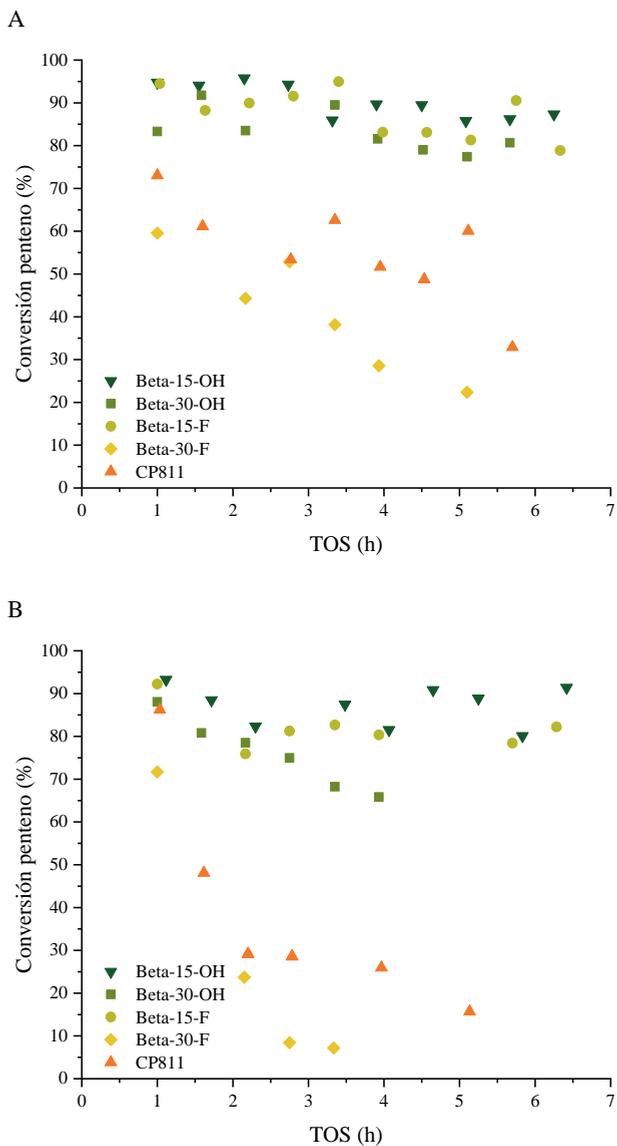


Figura 4.12 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas Beta-15-OH, Beta-30-OH, Beta-15-F, Beta-30-F y CP811 a 200°C, 40 bar y a WHSV=14 h⁻¹ (A) y a WHSV=25 h⁻¹ (B)

Las diferencias de actividad entre la Beta-15-OH y la Beta-15-F podrían asociarse a pequeñas diferencias en el tamaño de los cristales obtenidos. Aunque las imágenes de TEM (ver Figura 4.8) no muestran diferencias significativas en el tamaño de cristal de estas dos nanobetas, la Beta-15-OH presenta un área BET y una superficie externa superior a las de la Beta-15-F (757.4 y 489.9 m²/g frente a 719.8 y 323.6 m²/g, ver Tabla 4.5), lo que concuerda con un tamaño de cristal promedio más pequeño para la Beta-15-OH.

La zeolita Beta-30-OH, con valores de tamaño de cristal y superficie externa intermedios a los de las dos nanobetas de relación Si/Al=15, Beta-15-OH y Beta-15-F, presenta una desactivación más rápida con el tiempo de reacción. Las diferencias en actividad y tiempo de vida son más evidentes al incrementar la velocidad espacial a 25 h⁻¹, y se pueden explicar por una menor densidad de centros ácidos totales y fuertes en la zeolita de mayor relación Si/Al. Estos resultados concuerdan con los reportados por Corma y col.² en un estudio en el que demostraron que cuando se producía una reducción en la longitud de los caminos difusionales por debajo de un cierto nivel crítico en zeolitas ZSM-5, la conversión de olefinas aumentaba a medida que lo hacía la densidad de centros ácidos de Brönsted.

En este punto hay que resaltar que la actividad de las tres zeolitas con menor tamaño de cristal (10-15 nm) es muy superior a la observada para la zeolita comercial, CP811, y para la zeolita Beta-30-F, con tamaños de cristal más grandes (30-40 nm). De hecho, los valores de conversión obtenidos con la Beta-15-OH a una velocidad espacial de 25 h⁻¹ superan el nivel de conversión obtenido con las zeolitas de mayor tamaño de cristal a una velocidad espacial de 8 h⁻¹, más de tres veces menor.

Como se muestra en la Figura 4.13, la selectividad inicial a las distintas fracciones de productos depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas beta. Por otra parte, se observan diferentes tendencias de selectividad cuando se comparan los catalizadores a distintas velocidades espaciales. Así, comparando las tres zeolitas nanocristalinas más activas (Beta-15-OH, Beta-30-OH y Beta-15-F, con tamaños de cristal similares comprendidos entre 10-15 nm) a la velocidad espacial más baja de 8 h^{-1} y conversiones de olefina comparables de $\sim 90 \%$ (Figura 4.13 A), se puede ver las diferencias en selectividad obtenidas en estas condiciones no son muy diferentes, y las proporciones de nafta y diésel obtenidas son similares ($\sim 50 \%$). Aun así, se podría decir que la selectividad a nafta aumenta ligeramente y la selectividad a diésel es algo menor para las dos zeolitas Si/Al=15, con mayor densidad de centros ácidos Brönsted.

No obstante, la selectividad obtenida con la beta comercial, CP811, sí que varía significativamente al compararla con el resto de muestras estudiadas. Este catalizador, con mayor densidad de centros ácidos Brönsted y un tamaño de cristal mayor, en el rango de 30-40 nm, presenta una mayor selectividad a productos pertenecientes a la fracción de nafta, que se podría deber, en estas condiciones de baja velocidad espacial (8 h^{-1}), a la conversión de oligómeros primarios mediante reacciones secundarias de isomerización y craqueo, especialmente durante la etapa inicial de la reacción, cuando los catalizadores están menos desactivados.²⁶

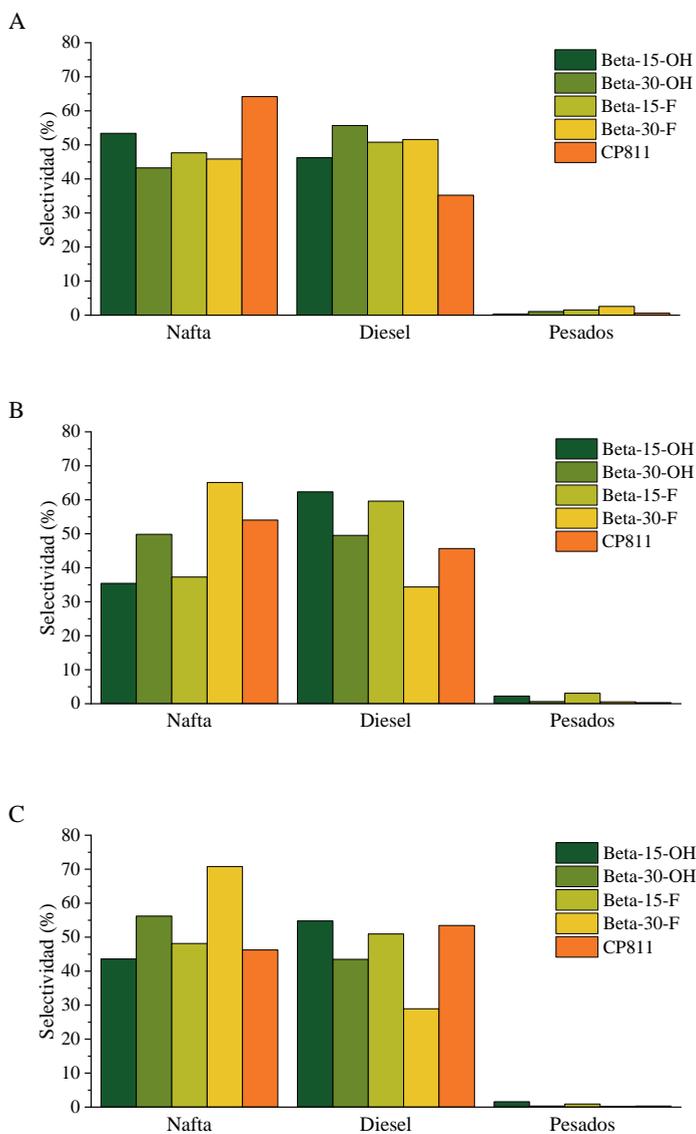


Figura 4.13 Selectividad a las distintas fracciones acumuladas en los líquidos durante las 3 primeras horas de reacción (TOS=0-3h) para las nanoBetas a WHSV = 8h⁻¹ (A), 14 h⁻¹ (B), 25 h⁻¹ (C). T=200°C, P=40 bar

Sin embargo, según la distribución de productos en los líquidos recogidos durante las primeras 3 h y mostrada en la Figura 4.14, el perfil de olefinas obtenido no se desvía mucho de lo que podría considerarse una “oligomerización verdadera”, aquella en la que sólo participan como monómeros las olefinas alimentadas y no otras obtenidas a partir de reacciones secundarias.⁴ Además, según el análisis en línea, la formación de productos ligeros por reacciones secundarias de craqueo (β -escisión) es inferior al 5 % en peso para todos los catalizadores, incluida la Beta comercial, CP811.

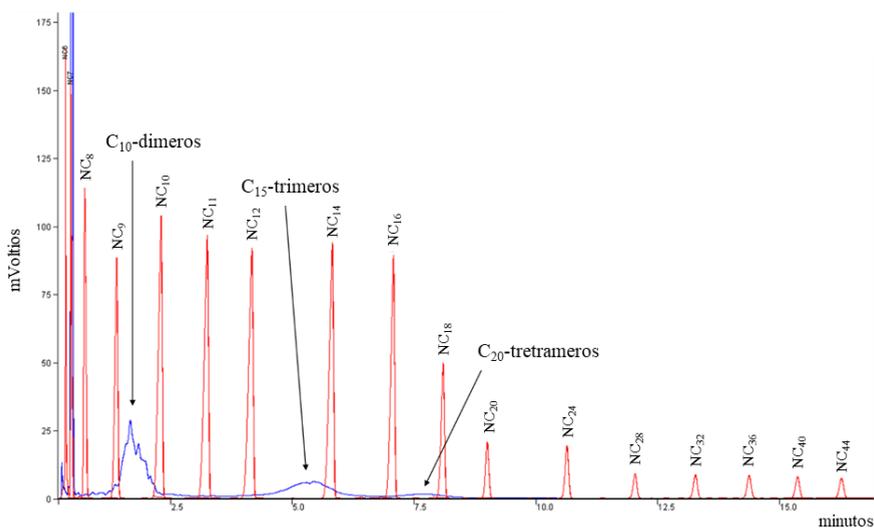


Figura 4.14 Distribución de productos en los líquidos recogidos durante las primeras 3 h de reacción obtenidos a partir de destilación simulada y comparado con el patrón de n-parafinas D2887

Por lo tanto, la menor selectividad de la zeolita CP811 a la fracción del diésel, en nuestras condiciones, no se debe al craqueo de los oligómeros de mayor peso molecular, y sólo podría explicarse por la falta de difusión de estos oligómeros más pesados desde el interior de la estructura de la zeolita hacia la fase fluida. Las reacciones de oligomerización consecutivas a productos más pesados se verán más favorecidas en la CP811 que en las zeolitas Beta-15-OH, Beta-15-F y Beta-30-OH, debido al mayor número de centros ácidos Brønsted de la zeolita comercial. Sin embargo, como consecuencia de la mayor longitud de sus caminos difusionales, estos oligómeros no serán capaces de salir de la estructura microporosa, lo que provocará una mayor velocidad de desactivación.

En el caso de las betas de menor tamaño de cristal, la menor densidad de centros ácidos activos limitará el número de etapas de oligomerización y, por lo tanto, la producción de oligómeros de gran peso molecular, y la difusión de los productos hacia el exterior de los nanocristales se verá facilitado por una menor longitud de los caminos difusionales.

Por lo tanto, la selectividad a nafta obtenida con las cinco zeolitas beta podría atribuirse tanto a la formación de oligómeros de mayor tamaño por etapas consecutivas de oligomerización, como a la facilidad o dificultad de egresión de los mismos, dos factores intrínsecamente relacionados con la cantidad de centros ácidos y con el tamaño de los cristales de estas nanozeolitas. De hecho, comparando la distribución de productos obtenida entre las 3 y las 6 horas de reacción, etapa en la que los catalizadores están, al menos, parcialmente desactivados y en la que el número de centros activos que participan en la reacción será menor, se observa un aumento en la selectividad a la fracción de diésel (ver resultados para TOS = 3–6 h en la Figura 4.15 A). Este aumento de selectividad a diésel se podría deber

a una reducción del número de etapas consecutivas de oligomerización que favorecerá la formación de dímeros y trímeros, que sí son capaces de difundir al medio de reacción, frente a la producción de oligómeros más pesados.

Por otro lado, la baja contribución de las reacciones de craqueo de oligómeros de mayor peso molecular formados en los microporos de la zeolita puede explicarse por la temperatura a la que se ha llevado a cabo la reacción de oligomerización de penteno, de 200 °C. Este valor define el límite superior para llevar a cabo reacciones de oligomerización selectiva con baja contribución de reacciones de craqueo.⁴

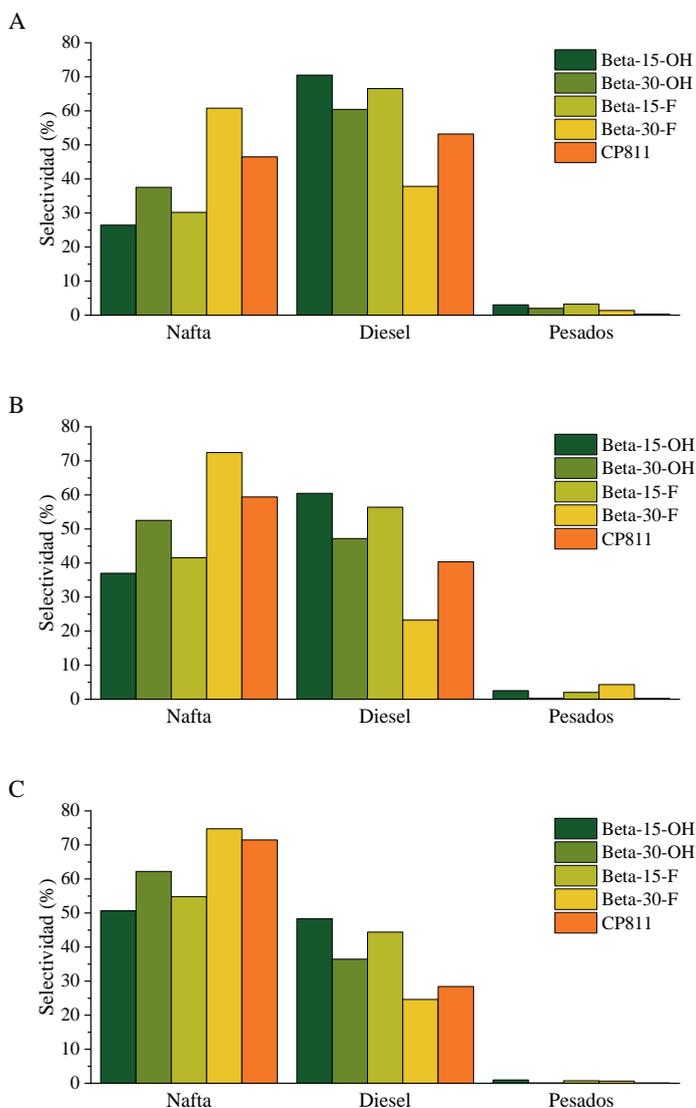


Figura 4.15 Selectividad a las distintas fracciones acumuladas en los líquidos durante las 3 últimas horas de reacción (TOS=3-6 h) para las nanoBetas a WHSV = 8 h⁻¹ (A), 14 h⁻¹ (B), 25 h⁻¹ (C). T=200°C, P=40 bar

Al aumentar la velocidad espacial a valores superiores de 14 h^{-1} y 25 h^{-1} (ver Figura 4.13 B,C y Figura 4.15 B,C), la selectividad a las distintas fracciones varía de manera diferente en función de las propiedades físico-químicas de las nanobetas. Así pues, las zeolitas Beta-15-OH y Beta-15-F, con menor tamaño de cristal y mayor densidad de centros ácidos tipo Brönsted, presentan una mayor selectividad a diésel que a nafta a la velocidad espacial intermedia de 14 h^{-1} . El motivo es que, bajo estas condiciones más severas, la contribución de reacciones secundarias no deseadas será significativamente menor, y el reducido tamaño de cristal de las zeolitas Beta-15-OH y Beta-15-F favorece la egresión de los oligómeros formados en el interior de la zeolita al reducirse la longitud de los caminos difusionales, desplazando la distribución de oligómeros hacia productos más pesados, pertenecientes a la fracción de diésel. Esto mismo se ha descrito por otros autores al comparar la distribución de productos obtenido con una mordenita puramente microporosa y con una mordenita micromesoporosa obtenida por post-tratamientos de desilicación. Esta última resultó ser más selectiva a los oligómeros más pesados, capaces de difundir más fácilmente debido a la reducción en las longitudes de los caminos difusionales.

Reducir el número de centros activos (Beta-30-OH) manteniendo el tamaño de los cristales de la zeolita en el rango de 10 a 20 nm da como resultado una menor selectividad a oligómeros en el rango de diésel (trímeros o tetrámeros), productos que necesitan al menos dos etapas consecutivas de oligomerización para formarse. Por otra parte, aumentar el tamaño de cristal tiene un efecto diferente dependiendo de la densidad de centros ácidos Brönsted disponibles. De hecho, la selectividad a diésel obtenida con el catalizador Beta-F-30 disminuye al aumentar la velocidad

espacial, lo que confirma que la baja selectividad al diésel en este caso se debe a la menor densidad de centros ácidos Brønsted que limitará el número de pasos sucesivos de oligomerización. Sin embargo, la selectividad a diésel aumenta para la Beta comercial al aumentar la velocidad espacial, indicando que bajo condiciones más severas se limita el número de pasos de oligomerización y se favorece la formación y egresión de compuestos de rango diésel.

Los experimentos realizados a diferentes velocidades espaciales nos permiten comparar la selectividad dentro de los productos líquidos obtenidos con las Beta-15-OH y Beta-15-F y la beta comercial CP811 a valores de conversión inicial y desactivación comparables (velocidad espacial de 25 h^{-1} y 8 h^{-1} , respectivamente). Cuando se comparan bajo condiciones de actividad similar, las dos zeolitas de menor tamaño de cristal, Beta-15-OH y Beta-15-F, son más selectivas a diésel que la beta de referencia CP811, a pesar de que los resultados de esta última se han obtenido a menor velocidad espacial, lo que debería favorecer la formación de oligómeros más grandes. Por lo tanto, el tamaño de cristal reducido de las zeolitas beta de tamaño nanométrico sintetizadas es determinante para la mayor selectividad a los oligómeros en el rango diésel.

4.6. Caracterización de los catalizadores post-reacción

Con el fin de estudiar más a fondo las posibles causas de desactivación de las diferentes nanobetas y el tipo de especies carbonosas formadas durante la reacción en cada caso, se han recuperado los catalizadores tras 6 horas de reacción a una velocidad espacial de 25 h^{-1} , a presión de 40 bar

y temperatura de 200 °C, y se han caracterizado mediante análisis elemental (AE) y análisis termogravimétrico (TG-DTG). Los resultados obtenidos se comparan en la Tabla 4.7 y en la Tabla 4.8.

Tabla 4.7 Análisis elemental de los catalizadores después de 6 horas de reacción a 25 h⁻¹, T= 200 °C y P= 40 bar

| | TOS (h) | Coque (%) | H/C ^{a)} |
|------------|---------|-----------|-------------------|
| Beta-15-OH | 6 | 13.4 | 1.8 |
| Beta-30-OH | 6 | 12.7 | 2.1 |
| Beta-15-F | 6 | 12.8 | 1.6 |
| Beta-30-F | 6 | 11.3 | 2.0 |
| CP811 | 6 | 15.6 | 1.6 |

a) relación molar

Tabla 4.8 Cantidad de coque (% en peso) y distribución de coque en coque blando o “soft coke” (oligómeros adsorbidos, quemados a una temperatura de alrededor de 280 °C) y coque duro o “hard coke” (quemado a temperaturas superiores a 400 °C) determinado por TG-DTG para los catalizadores beta después de reacción de oligomerización de 1-penteno a WHSV=25 h⁻¹, T = 200 °C, P = 40 bar

| | Coque (%) | Coque blando (% en peso) | Coque duro (% en peso) | Coque blando (%) | Coque duro (%) |
|------------|-----------|--------------------------|------------------------|------------------|----------------|
| Beta-15-OH | 12.2 | 5.1 | 7.1 | 41.8 | 58.2 |
| Beta-30-OH | 13.7 | 6.8 | 6.9 | 49.6 | 50.4 |
| Beta-15-F | 12.8 | 5.4 | 7.4 | 41.8 | 58.2 |
| Beta-30-F | 11.7 | 6.7 | 4.9 | 57.7 | 42.3 |
| CP811 | 15.8 | 5.3 | 10.4 | 33.8 | 66.2 |

Las tres nanobetas más activas, Beta-15-OH, Beta-30-OH y Beta-15-F, presentan porcentajes en peso de coque muy similares, con valores comprendidos entre el 12–13 % en peso, y una distribución comparable de los dos tipos de coque detectados, coque blando o “*soft coke*” y coque duro o “*hard coke*” asociados a oligómeros adsorbidos y a especies de coque más refractario, respectivamente. De hecho, en la Figura 4.16 A se observan tres pérdidas de peso, la primera de ellas correspondiente a especies ligeras fisi-sorbidas, y las otras dos asociadas a especies de carbono ocluidas en los poros de los catalizadores (Figura 4.16 B). El pico asociado a la pérdida de peso a menor temperatura (alrededor de 280 °C) se ha asignado a oligómeros adsorbidos, que desorben al aumentar la temperatura por

encima de los 200 °C utilizados en reacción, y el segundo pico, centrado a mayor temperatura, corresponde a especies de coque más pesadas, cuya combustión tiene lugar a temperaturas superiores a los 400 °C.² Sin embargo, la relación molar H/C de estas especies de carbono es mayor (alrededor de 2, típico de una mono-olefina) para la zeolita Beta-30-OH, con la menor densidad de centros ácidos Brönsted (ver Tabla 4.6), lo que indicaría que para este catalizador el coque formado, más rico en hidrógeno, es menos refractario.

La cantidad total de coque en Beta-30-F, con mayor tamaño de cristal y menor cantidad de centros activos, es ligeramente inferior al del resto de las nanobetas sintetizadas. Tiene una relación H/C cercana a 2, y la proporción de carbono debido a los hidrocarburos adsorbidos es mayor (cerca del 60 %), lo que concuerda con un menor número de pasos de oligomerización y con mayores problemas de difusión.

La mayor fracción de coque se encontró en el catalizador comercial CP811, zeolita que combina cristales de mayor tamaño y mayor densidad de centros ácidos Brönsted. Dichas especies carbonosas presentan además una relación molar H/C más baja (1.6) y una mayor proporción del coque verdadero o “hard coke” (66 % en peso frente al 50-58 % obtenido para las otras zeolitas).

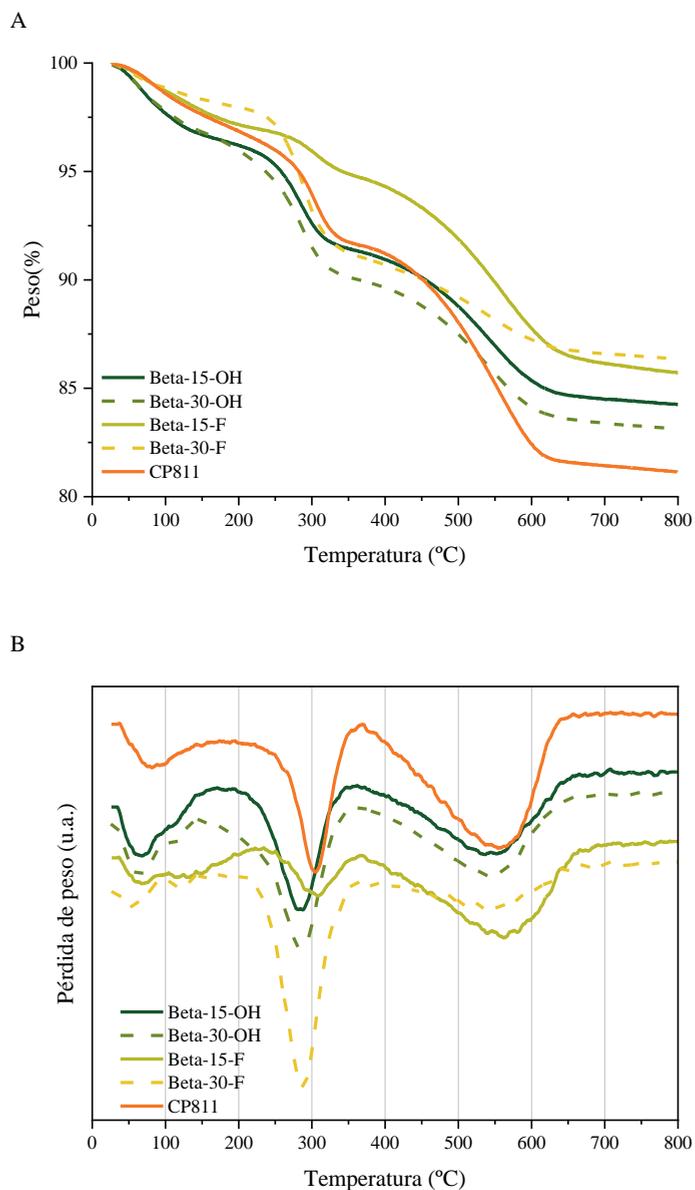


Figura 4.16 Perfiles TG (A) y DTG (B) de los catalizadores obtenidos después de la oligomerización de 1-penteno a $WHSV = 25 \text{ h}^{-1}$, $T = 200 \text{ °C}$ y $P = 40 \text{ bar}$

En la Figura 4.17 se muestran las fotografías de cada uno de los catalizadores después de la reacción de oligomerización de 1-penteno a WHSV de 25 h^{-1} . El color de estos catalizadores después de reacción correlaciona con el tipo y la naturaleza de las especies carbonáceas descritas, siendo más oscuro para la CP811, con más coque, más pobre en hidrógeno, que para las tres nanobetas más activas, Beta-15-OH, -30-OH y -15-F, y más claro para la Beta-30-F, con menos cantidad de coque total, y mayor proporción de coque blando o “soft coke”.

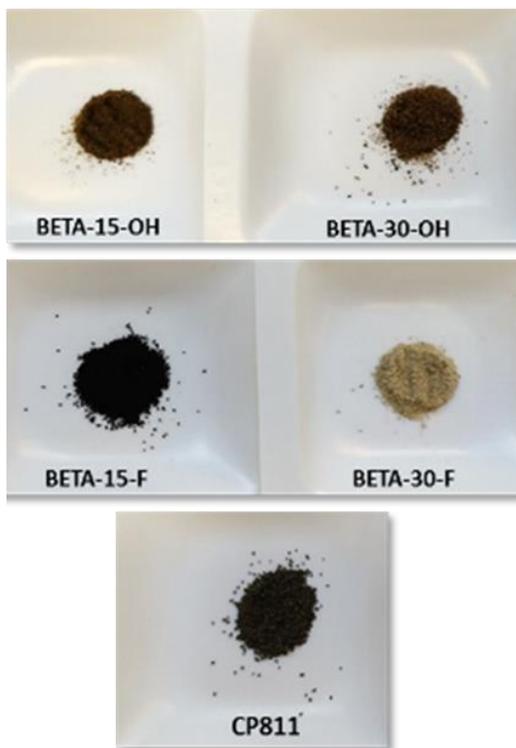


Figura 4.17 Fotografías de los catalizadores obtenidos después de la reacción de oligomerización de 1-penteno a WHSV= 25 h^{-1} , $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 40 \text{ bar}$

Los resultados obtenidos están, por tanto, en línea con los resultados catalíticos discutidos hasta ahora. Para las zeolitas beta con alta acidez (Si/Al = 12–15), el tamaño reducido de los cristales de Beta-15-OH y Beta-15-F (10–15 nm) limita el número de pasos de oligomerización y la formación de oligómeros de mayor peso molecular en comparación a la zeolita comercial CP811. Esta tendencia se atribuye a que el menor tamaño de cristal de los materiales Beta-15-OH y Beta-15-F, favorece la egresión de los dímeros y/o trímeros formados del interior de la zeolita al reducirse la longitud de los caminos difusionales. Por otro lado, para tamaños de cristal comparables, cuanto mayor sea la densidad de centros ácidos de Brönsted, mayor será la proporción de “*hard coke*” y menor la relación molar H/C promedio del coque formado, debido a una mayor extensión de reacciones de oligomerización consecutivas que conducen a precursores de coque más voluminosos y más ricos en carbono.

4.7. Regeneración de zeolitas sintetizadas

Si los residuos de carbono formados en las zeolitas Beta de tamaño nanométrico son el único factor responsable de la pérdida progresiva de actividad, su actividad catalítica podría restaurarse mediante la combustión de estas especies de carbono. En base a esto se ha evaluado la posible regeneración por calcinación *in-situ* durante 5 h a 540 °C de las zeolitas Beta-15-OH y Beta-15-F tras la reacción a WHSV de 25 y 8 h⁻¹, respectivamente. El comportamiento catalítico de estas dos muestras regeneradas después de tres experimentos de oligomerización-regeneración consecutivos se evaluó en el mismo espacio de tiempo y se comparó con el de las nanobetas frescas en la Figura 4.18 y la Figura 4.19.

Los resultados obtenidos demuestran que las nanobetas regeneradas no solo mantienen actividades catalíticas similares a las de los catalizadores nuevos (ver Figura 4.18), sino también selectividades de productos comparables (ver Figura 4.19), lo que evidencia su elevada estabilidad térmica e hidrotérmica.

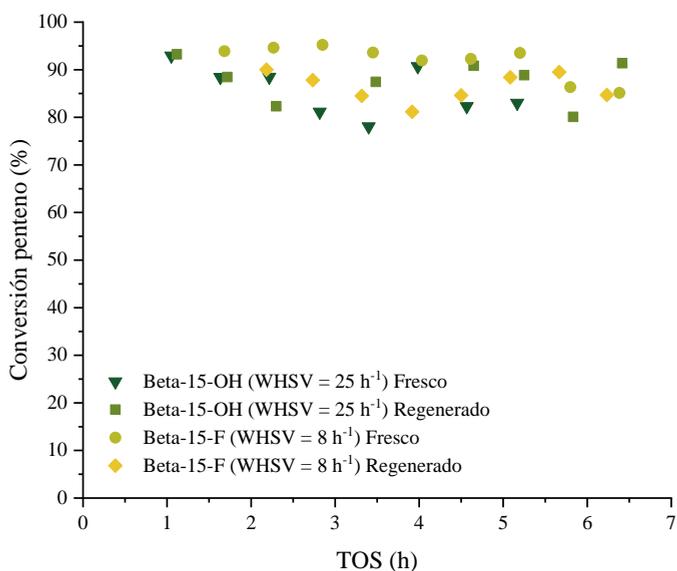


Figura 4.18 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas Beta-15-OH y Beta-15-F a $\text{WHSV}=25 \text{ h}^{-1}$ y $\text{WHSV}=8 \text{ h}^{-1}$, respectivamente, fresca y regenerada

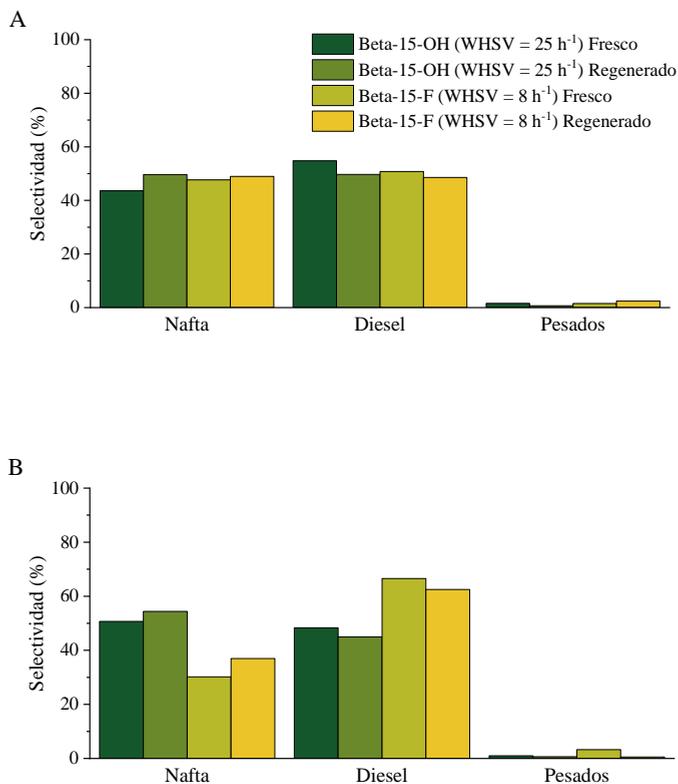


Figura 4.19 Selectividad a las distintas fracciones acumuladas en los líquidos durante las A) 3 primeras horas de reacción (TOS=0-3h) y B) las 3 últimas horas de reacción (TOS=3-6 h) para la Beta-15-OH y Beta-15-F fresca y regenerada

4.8. Conclusiones

Se ha logrado obtener zeolitas beta nanocrystalinas mediante el uso de moléculas dicatiónicas simples basadas en diaminas cíclicas cuaternizadas como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOS), con distintas relaciones Si/Al (15 y 30) y en distintos medios, medio fluoruro y medio hidróxido.

Las zeolitas beta nanocrystalinas con tamaños de cristal reducido (~10-15 nm) y con una acidez Brønsted controlada funcionan como catalizadores ácidos heterogéneos eficientes en la oligomerización selectiva del penteno a combustibles líquidos. La combinación de una densidad óptima centros ácidos Brønsted y caminos difusionales más reducidos confiere a estas betas de tamaño nanométrico una alta actividad inicial y una estabilidad significativamente mejorada frente a la desactivación con el tiempo de reacción en comparación con una nanobeta comercial con un tamaño de cristal más grande (~30 nm) a velocidades espaciales elevadas (WHSV= 8 h⁻¹). Las diferencias son aún más notables cuando los catalizadores se prueban en condiciones más severas (WHSV=25 h⁻¹), condiciones en las que la beta comercial presenta una conversión de olefina por debajo del 30 % después de 3 h de TOS, mientras que las nanobetas sintetizadas mantienen conversiones de 1-penteno alrededor del 80 % después de 6 h en flujo.

Las nanobetas sintetizadas con un tamaño de cristal reducido presentan también una mayor selectividad a diésel en comparación con los catalizadores beta de tamaño nanométrico disponibles comercialmente, no solo a los tiempos espaciales más altos, sino también cuando se comparan a niveles de conversión similares.

Finalmente, las zeolitas beta nanocristalinas sintetizadas presentan una alta resistencia frente a la desactivación del catalizador con TOS, con una excelente regenerabilidad y reutilización.

Referencias

1. Silva, A. F.; Neves, P.; Rocha, S. M.; Silva, C. M.; Valente, A. A., Optimization of continuous-flow heterogeneous catalytic oligomerization of 1-butene by design of experiments and response surface methodology. *Fuel* **2020**, *259*, 116256.
2. Corma, A.; Martínez, C.; Doskocil, E., Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for C₃=andC₅= oligomerization to high-quality liquid fuels. *Journal of Catalysis* **2013**, *300*, 183-196.
3. Muraza, O., Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54* (3), 781-789.
4. Tabak, S. A.; Krambeck, F. J.; Garwood, W. E., Conversion of propylene and butylene over ZSM-5 catalyst. *AIChE Journal* **1986**, *32* (9), 1526-1531.
5. Csicsery, S. M., Catalysis by shape selective zeolites-science and technology. *Pure and Applied Chemistry* **1986**, *58* (6), 841-856.
6. Martínez, C.; Corma, A., Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (13), 1558-1580.
7. Martens, J. A.; Ravishankar, R.; Mishin, I. E.; Jacobs, P. A., Tailored Alkene Oligomerization with H-ZSM-57 Zeolite. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (23), 4376-4379.
8. Mlinar, A. N.; Zimmerman, P. M.; Celik, F. E.; Head-Gordon, M.; Bell, A. T., Effects of Brønsted-acid site proximity on the oligomerization of propene in H-MFI. *Journal of Catalysis* **2012**, *288*, 65-73.

9. Vermeiren, W.; Gilson, J. P., Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Topics in Catalysis* **2009**, *52* (9), 1131-1161.
10. Coelho, A.; Caeiro, G.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R., 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 – Effect of reaction conditions. *Fuel* **2013**, *111*, 449-460.
11. Popov, A. G.; Fedosov, D. A.; Ivanova, I. I.; Vedernikov, O. S.; Kleimenov, A. V.; Kondrashev, D. O.; Miroshkina, V. D.; Abrashenkov, P. A.; Kuznetsov, S. E., A ZSM-5 zeolite-based catalyst for oligomerization of the butane–butylene fraction. *Petroleum Chemistry* **2016**, *56* (3), 237-243.
12. Moliner, M.; Martínez, C.; Corma, A., Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (12), 3560-3579.
13. Wulfers, M. J.; Lobo, R. F., Assessment of mass transfer limitations in oligomerization of butene at high pressure on H-beta. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *505*, 394-401.
14. Quann, R. J.; Green, L. A.; Tabak, S. A.; Krambeck, F. J., Chemistry of olefin oligomerization over ZSM-5 catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1988**, *27* (4), 565-570.
15. Catani, R.; Mandreoli, M.; Rossini, S.; Vaccari, A., Mesoporous catalysts for the synthesis of clean diesel fuels by oligomerisation of olefins. *Catalysis Today* **2002**, *75* (1), 125-131.
16. Bellussi, G.; Mizia, F.; Calemma, V.; Pollesel, P.; Millini, R., Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *164*, 127-134.
17. Ocelli, M. L.; Hsu, J. T.; Galaya, L. G., Propylene oligomerization over molecular sieves: Part i. zeolite effects on reactivity

and liquid product selectivities. *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, 32 (3), 377-390.

18. Degnan, T. F.; Smith, C. M.; Venkat, C. R., Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 221 (1), 283-294.

19. Schmidt, R.; Welch, M. B.; Randolph, B. B., Oligomerization of C5 Olefins in Light Catalytic Naphtha. *Energy & Fuels* **2008**, 22 (2), 1148-1155.

20. Martínez, C.; Duskocil, E. J.; Corma, A., Improved THETA-1 for Light Olefins Oligomerization to Diesel: Influence of Textural and Acidic Properties. *Topics in Catalysis* **2014**, 57 (6), 668-682.

21. Popov, A. G.; Pavlov, V. S.; Ivanova, I. I., Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts. *Journal of Catalysis* **2016**, 335, 155-164.

22. Kulkarni, A.; Kumar, A.; Goldman, A. S.; Celik, F. E., Selectivity for dimers in pentene oligomerization over acid zeolites. *Catalysis Communications* **2016**, 75, 98-102.

23. Flego, C.; Marchionna, M.; Perego, C., High quality diesel by olefin oligomerisation: new tailored catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Čejka, J.; Žilková, N.; Nachtigall, P., Eds. Elsevier: 2005; Vol. 158, pp 1271-1278.

24. Pater, J. P. G.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A., 1-Hexene Oligomerization in Liquid, Vapor, and Supercritical Phases over Beidellite and Ultrastable Y Zeolite Catalysts. *Journal of Catalysis* **1998**, 179 (2), 477-482.

25. Bertrand-Drira, C.; Cheng, X.-w.; Cacciaguerra, T.; Trens, P.; Melinte, G.; Ersen, O.; Minoux, D.; Finiels, A.; Fajula, F.; Gerardin, C.,

Mesoporous mordenites obtained by desilication: Mechanistic considerations and evaluation in catalytic oligomerization of pentene. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *213*, 142-149.

26. Sarazen, M. L.; Duskocil, E.; Iglesia, E., Effects of Void Environment and Acid Strength on Alkene Oligomerization Selectivity. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (10), 7059-7070.

27. Yoon, J. W.; Chang, J.-S.; Lee, H.-D.; Kim, T.-J.; Jung, S. H., Trimerization of isobutene over a zeolite beta catalyst. *Journal of Catalysis* **2007**, *245* (1), 253-256.

28. Yoon, J. W.; Jung, S. H.; Choo, D. H.; Lee, S. J.; Lee, K.-Y.; Chang, J.-S., Oligomerization of isobutene over dealuminated Y zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *337* (1), 73-77.

29. Van Grieken, R.; Escola, J. M.; Moreno, J.; Rodríguez, R., Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *305* (2), 176-188.

30. de Klerk, A., Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44* (11), 3887-3893.

31. Corma, A., Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chemical Reviews* **1995**, *95* (3), 559-614.

32. Clerici, M. G., Zeolites for fine chemicals production. *Topics in Catalysis* **2000**, *13* (4), 373-386.

33. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A., Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (6), 2411-2502.

34. Moliner, M., State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes. *Dalton Transactions* **2014**, 43 (11), 4197-4208.
35. Román-Leshkov, Y.; Davis, M. E., Activation of Carbonyl-Containing Molecules with Solid Lewis Acids in Aqueous Media. *ACS Catalysis* **2011**, 1 (11), 1566-1580.
36. Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Tissler, A.; Althoff, R., The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews* **2008**, 50 (4), 492-531.
37. Treacy, M. M. J.; Newsam, J. M., Two new three-dimensional twelve-ring zeolite frameworks of which zeolite beta is a disordered intergrowth. *Nature* **1988**, 332 (6161), 249-251.
38. Blasco, T.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Esteve, P.; Martínez, A.; Prieto, C.; Valencia, S., Unseeded synthesis of Al-free Ti-β zeolite in fluoride medium: a hydrophobic selective oxidation catalyst. *Chemical Communications* **1996**, (20), 2367-2368.
39. Corma, A.; Nemeth, L. T.; Renz, M.; Valencia, S., Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer–Villiger oxidations. *Nature* **2001**, 412 (6845), 423-425.
40. Corma, A.; Llabrés i Xamena, F. X.; Prestipino, C.; Renz, M.; Valencia, S., Water Resistant, Catalytically Active Nb and Ta Isolated Lewis Acid Sites, Homogeneously Distributed by Direct Synthesis in a Beta Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113 (26), 11306-11315.
41. Lewis, J. D.; Van de Vyver, S.; Crisci, A. J.; Gunther, W. R.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Román-Leshkov, Y., A Continuous Flow Strategy for the Coupled Transfer Hydrogenation and Etherification of 5-

(Hydroxymethyl)furfural using Lewis Acid Zeolites. *ChemSusChem* **2014**, 7 (8), 2255-2265.

42. Association, I. Z. <http://www.iza-online.org/>.

43. Camblor, M. A.; Mifsud, A.; Pérez-Pariente, J., Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta. *Zeolites* **1991**, 11 (8), 792-797.

44. Camblor, M. A.; Corma, A.; Mifsud, A.; Pérez-Pariente, J.; Valencia, S., Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in the absence of alkali metal cations. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Chon, H.; Ihm, S.-K.; Uh, Y. S., Eds. Elsevier: 1997; Vol. 105, pp 341-348.

45. Camblor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S., Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 25 (1), 59-74.

46. Ding, L.; Zheng, Y., Nanocrystalline zeolite beta: The effect of template agent on crystal size. *Materials Research Bulletin* **2007**, 42 (3), 584-590.

47. Mintova, S.; Valtchev, V.; Onfroy, T.; Marichal, C.; Knözinger, H.; Bein, T., Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 90 (1), 237-245.

48. Schoeman, B. J.; Babouchkina, E.; Mintova, S.; Valtchev, V. P.; Sterte, J., The Synthesis of Discrete Colloidal Crystals of Zeolite Beta and their Application in the Preparation of Thin Microporous Films. *Journal of Porous Materials* **2001**, 8 (1), 13-22.

49. Majano, G.; Mintova, S.; Ovsitser, O.; Mihailova, B.; Bein, T., Zeolite Beta nanosized assemblies. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 80 (1), 227-235.

50. Möller, K.; Yilmaz, B.; Jacubinas, R. M.; Müller, U.; Bein, T., One-Step Synthesis of Hierarchical Zeolite Beta via Network Formation of

Uniform Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (14), 5284-5295.

51. Zhu, J.; Zhu, Y.; Zhu, L.; Rigutto, M.; van der Made, A.; Yang, C.; Pan, S.; Wang, L.; Zhu, L.; Jin, Y.; Sun, Q.; Wu, Q.; Meng, X.; Zhang, D.; Han, Y.; Li, J.; Chu, Y.; Zheng, A.; Qiu, S.; Zheng, X.; Xiao, F.-S., Highly Mesoporous Single-Crystalline Zeolite Beta Synthesized Using a Nonsurfactant Cationic Polymer as a Dual-Function Template. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (6), 2503-2510.

52. Choi, M.; Na, K.; Ryoo, R., The synthesis of a hierarchically porous BEA zeolite via pseudomorphic crystallization. *Chemical Communications* **2009**, (20), 2845-2847.

53. Larlus, O.; Mintova, S.; Wilson, S. T.; Willis, R. R.; Abrevaya, H.; Bein, T., A powerful structure-directing agent for the synthesis of nanosized Al- and high-silica zeolite Beta in alkaline medium. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *142* (1), 17-25.

54. Burton, A. W. WO2014/099261. 2014.

55. Cambor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S., Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite- β free of connectivity defects. *Chemical Communications* **1996**, (20), 2365-2366.

56. Paris, C.; Moliner, M.; Corma, A., Metal-containing zeolites as efficient catalysts for the transformation of highly valuable chiral biomass-derived products. *Green Chemistry* **2013**, *15* (8), 2101-2109.

57. Emeis, C. A., Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* **1993**, *141* (2), 347-354.

Capítulo 5

*Ferrieritas nanocristalinas como catalizadores
para la oligomerización e isomerización de
olefinas*

5.1. Introducción

La zeolita ferrierita (FER) es una zeolita multiporo con una estructura de simetría ortorrómbica, formada por un sistema bidimensional de canales rectos interconectados entre sí de manera perpendicular, con aperturas de 8 y de 10 miembros (8 MR y 10 MR, respectivamente) tal y como se muestra en la Figura 5.1. Las dimensiones de los poros de 10 MR, paralelos al eje c $[0\ 0\ 1]$, son de $5.4 \times 4.2 \text{ \AA}$ y las de los poros de 8 MR, paralelos al eje b $[0\ 1\ 0]$, de $4.8 \times 3.5 \text{ \AA}$. A lo largo de los canales de 8 MR se forma una cavidad, conocida como caja FER, a la que se accede solo a través de ventanas de 8 MR.

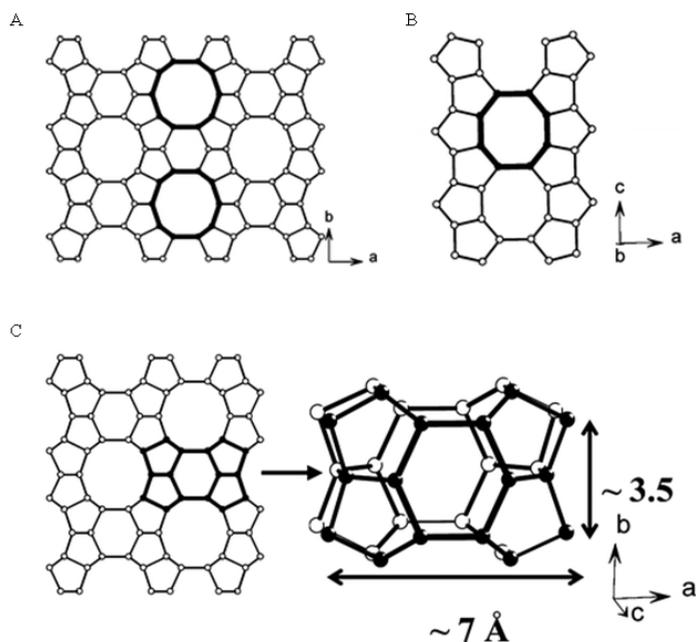


Figura 5.1 Estructura tipo FER: a) vista desde la dirección $[0\ 0\ 1]$, canal de 10 MR, b) vista desde la dirección $[0\ 1\ 0]$, canal de 8 MR y c) cavidad FER vista desde la dirección $[0\ 0\ 1]$ ¹

La ferrierita es una de las zeolitas pertenecientes al grupo de las “big five” o “cinco grandes” gracias a su elevada estabilidad térmica, hidrotérmica y química, y a su potencial uso como catalizador en numerosos procesos de relevancia industrial.²⁻⁵ Es por ello que en este capítulo nos centraremos en la familia de zeolitas con estructura FER y en su empleo como catalizadores para la reacción de oligomerización de 1-penteno y de isomerización de 1-buteno.

A pesar de su estructura multiporo, en el proceso de oligomerización, así como en otros procesos catalíticos, la zeolita FER se comporta como una zeolita monodireccional debido a las dimensiones reducidas de los canales de 8 MR, y a que sólo aquellos centros ácidos situados en los canales de 10 MR son accesibles para catalizar esta reacción.⁶ Una de las principales desventajas de este carácter monodireccional de su sistema de canales es la aparición de problemas difusionales de reactantes y/o productos en el interior de los poros y de bloqueo de los mismos por deposición de coque, con la consiguiente pérdida de actividad y selectividad. Para hacer frente a estos problemas, el grupo de Corma propuso la preparación de la zeolita laminar ITQ-6,⁷ formada por láminas con estructura FER y obtenida por deslaminación del precursor laminar PREFER mediante un procedimiento similar al utilizado para preparar la zeolita ITQ-2.^{8,9} De esta forma se consigue aumentar enormemente la superficie externa del material y aumentar la actividad para la conversión de moléculas voluminosas.⁹ Sin embargo, su bajo volumen de microporo disminuye los efectos de selectividad de forma y confinamiento. Otra manera de aumentar la accesibilidad a los centros activos y de favorecer la difusión es la generación de mesoporosidad intracristalina mediante tratamientos de desilicación. Sin embargo, este procedimiento, aplicado

con éxito en otras zeolitas como ZSM-5 o mordenita, es menos eficiente en el caso de zeolitas ferrierita.^{2, 10-12}

La síntesis directa de nano-ferrieritas es otra posible alternativa para mejorar la accesibilidad a los centros activos, y en la bibliografía se pueden encontrar diferentes estudios. Así pues, se ha descrito la obtención de zeolita ferrierita en forma de nano-agujas, con un tamaño de cristal de 100 nm en la dirección de los canales de 10 MR mediante el empleo de colina (N,N,N-trimetiletanolamonio) como agente director de estructura.¹³ Sin embargo, las dimensiones de estas agujas son muy pequeñas en las direcciones [1 0 0] y [0 1 0], pero no en la dirección de los canales de 10 MR, por lo que con este método no se consigue reducir la longitud de los caminos difusionales. En el procedimiento descrito por Chu y col. obtienen ferrierita con tamaños de cristal comprendidos en el rango de 40-60 nm utilizando pirrolidina como agente director de estructura (ADEO).¹⁴ Otro grupo describe la síntesis de ferrierita formando agregados de un tamaño aproximado a 10-15 μm , compuestos de nanoláminas con un grosor de <50 nm, utilizando dos agentes directores de estructura, la piperidina y el TMAOH.¹⁵ Wuamprakhon y col. ensamblaron un conjunto de nanoláminas de ferrierita con una morfología esférica mediante síntesis hidrotermal directa usando conjuntamente pirrolidina y un organosilano como ADEO.¹⁶ Sin embargo, en ninguna de las síntesis anteriormente citadas se consigue un material que combine elevada superficie externa (>200 m^2/g) con un aceptable volumen de microporo. De hecho, los materiales que presentan mayor superficie externa resultan ser poco cristalinos, con volúmenes de microporo inferiores a 0.05 cm^3/g . Por otra parte, aunque todas estas zeolitas se pueden considerar nanocristalinas, en el capítulo anterior se ha demostrado que reducir el tamaño de cristal en zeolitas

nanobeta de 30-40 nm a 10-15 nm supone un aumento notable en la actividad y tiempo de vida del catalizador. Todo esto pone de manifiesto la necesidad de optimizar la síntesis de la zeolita ferrierita en su forma nanocristalina y, más concretamente, de obtener nanoferrieritas con una morfología en la que se consiga reducir el tamaño del cristal en la dirección cristalográfica paralela a la de los canales de 10 MR [001].

5.2. Zeolitas FER nanocristalinas y de referencia utilizadas en el estudio catalítico

Con el fin de obtener ferrierita nanocristalina de estas características se ha desarrollado un nuevo procedimiento de síntesis partiendo de un método convencional en el que se utiliza piperidina como agente director de estructura, en el que este ADEO clásico se combina con un surfactante modificado. El objetivo es obtener muestras con tamaños de cristal más pequeños sin que esta reducción afecte a otras propiedades del material como su cristalinidad o su acidez. Además de la incorporación de un surfactante al gel de síntesis se ha evaluado el efecto que provoca en las propiedades de las muestras obtenidas la variación de la temperatura de síntesis.

Los catalizadores obtenidos mediante este nuevo método de síntesis se han evaluado catalíticamente tanto en la reacción de oligomerización como en la reacción de isomerización, principal aplicación a escala industrial de las ferrieritas. El estudio se centra en cinco ferrieritas nanocristalinas obtenidas gracias a la acción cooperativa de dos ADEOs, la piperidina y un surfactante modificado (ver Figura 5.2), en las que se ha

variado el contenido de aluminio en el gel de síntesis (relaciones Si/Al= 15 y 30) a una temperatura de cristalización de 150 °C, y la temperatura de síntesis (150, 125 y 120 °C) para una relación Si/Al en el gel de 15. Las nanoferrieritas obtenidas se han nombrado en función de estos dos parámetros de síntesis como NFER(Si/Al)-T. El conjunto de ferrieritas estudiadas se ha completado con una ferrierita de referencia de relación Si/Al=15, RFER, sintetizada igual que la NFER pero en ausencia del surfactante, con una ferrierita comercial, CP914C, de la relación Si/Al de 10 según la casa comercial, con este mismo material jerarquizado, MESOCP914C, y con una zeolita deslaminada ITQ-6, que permitirá evaluar la posible contribución de la superficie externa en las nanoferrieritas.

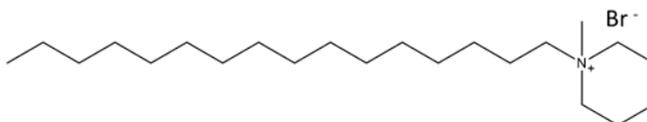


Figura 5.2 Surfactante: Bromuro de hexadecilmetilpiperidinio

Como se ha mencionado antes, la ITQ-6 es un material deslaminado obtenido por hinchamiento y posterior deslaminado del precursor laminar de la ferrierita (PREFER). Esta zeolita está formada por láminas individuales desorganizadas y dispersas que tienen un espesor de aproximadamente 0.9 nm (ver Figura 5.3) formadas por asociaciones de 4 anillos de 5 MR unidos entre sí. En la superficie exterior de cada lámina, se forman unas pequeñas cavidades de 0.28 x 0.42 nm abiertas al exterior,

provenientes de los canales formados por anillos de 10 MR presentes en la ferrierita pero que no llegan a formarse al no unirse las láminas entre sí.^{8,9}

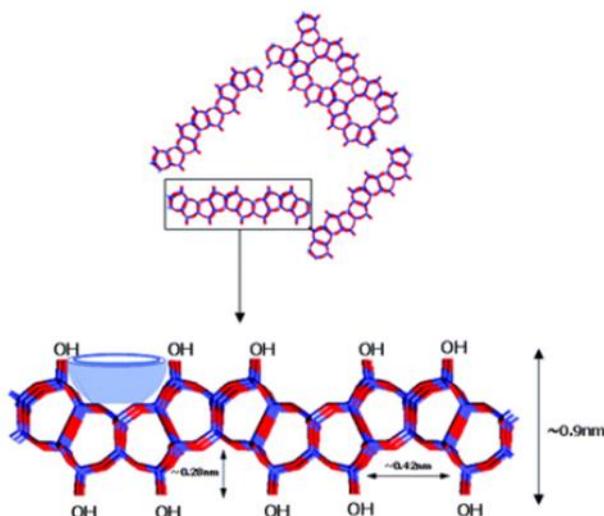


Figura 5.3 Representación de la zeolita deslaminada ITQ-6 con el detalle de una de sus láminas¹⁷

Finalmente, con el objetivo de estudiar la contribución al proceso catalítico de la superficie externa, de las bocas de poro y de la superficie de microporo, se ha preparado una muestra adicional partiendo de la nanoferrierita NFER(15)-120 de síntesis. La muestra se ha tratado a 400 °C durante 5 horas en flujo de aire, de manera que se elimina solo parte de los ADEOs utilizados durante la síntesis y ocluidos en el interior de la estructura microporosa, y la muestra sigue teniendo residuos carbonosos en el interior de sus poros.

5.3. Caracterización de los catalizadores FER

Antes de pasar al estudio catalítico, en esta sección se describen las principales propiedades de las nanoferrieritas y de los materiales de referencia preparados. Todos ellos se han caracterizado en su forma protónica, que es como se han probado como catalizadores en la reacción de oligomerización y en la reacción de isomerización.

En la Figura 5.4 se comparan los difractogramas de rayos X de las diferentes ferrieritas en su forma ácida. Todas ellas presentan los picos característicos del patrón de difracción de la estructura FER, sin presencia de impurezas de otras fases cristalinas ni de material amorfo. Sin embargo, sí que se puede observar cómo difiere la anchura y la intensidad de los picos entre las muestras nanocristalinas y las ferrieritas de referencia. De hecho, los patrones de difracción obtenidos para la serie de nanoferrieritas (NFER(15)-150, NFER(30)-150, NFER(15)-125, NFER(15)-120, NFER(15)-120-PC) presentan picos anchos y de menor intensidad en comparación a la ferrierita convencional (RFER) y a la comercial CP914C, sugiriendo una notable reducción del tamaño de los cristales. Si comparamos la MESOCP914C con la CP914C también se observa menor intensidad en picos del difractograma de la primera, lo que podría estar asociado con la introducción de mesoporosidad intracristalina tras el tratamiento con HCl y NaOH indicando, por tanto, una pérdida de cristalinidad. Para el material deslaminado ITQ-6 se obtiene un difractograma con las reflexiones características de la estructura FER pero de mucha menor intensidad y definición, sugiriendo la pérdida de orden a lo largo del eje *a* de este material como consecuencia de su deslaminación.⁹

Además, presenta un único pico cercano a $2\theta = 9^\circ$ lo que indica que parte del material no está totalmente deslaminado.

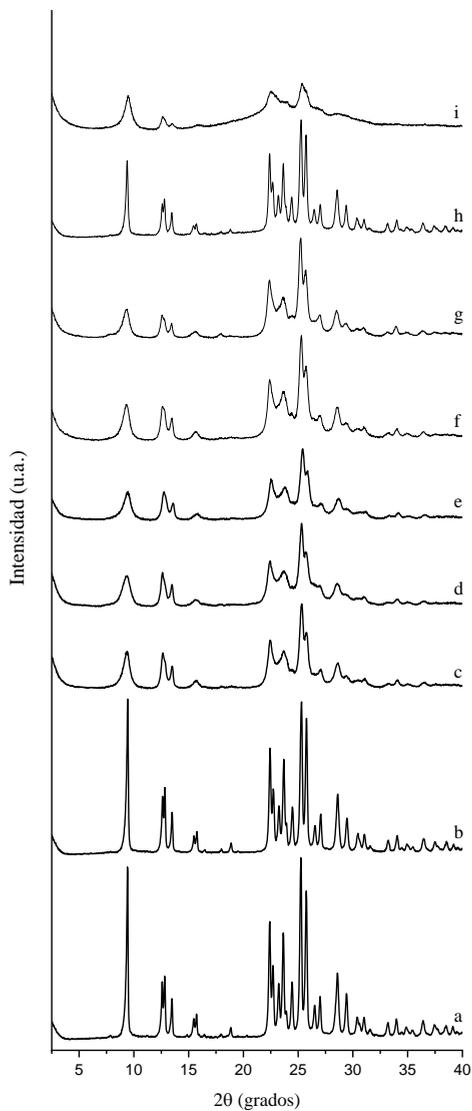


Figura 5.4 Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras: a) CP914C, b) RFER, c) NFER(15)-150, d) NFER(30)-150, e) NFER(15)-125, f) NFER(15)-120, g) NFER(15)-120-PC, h) MESOCP914C e i) ITQ-6

Las propiedades texturales de la serie de zeolitas empleadas en este capítulo, determinadas mediante adsorción/desorción de N₂, se incluyen en la Tabla 5.1. Vemos cómo la zeolita comercial CP914C con relación Si/Al de 8.3, determinada por ICP, es la que menor área externa presenta (27 m²/g). Sin embargo, tras someterla al tratamiento de desilicación-desaluminación-desilicación se observa un aumento significativo del área externa, que alcanza valores de 79 m²/g, una ligera reducción de la microporosidad y un aumento de la mesoporosidad.

Si comparamos el material de referencia (RFER) en el que sólo se ha empleado piperidina como agente director de estructura con los materiales sintetizados empleando adicionalmente el surfactante modificado, cetilmetilpiperidonio, al gel de síntesis (serie de muestras NFER) vemos como estos últimos poseen un área BET y área externa superior, obteniéndose valores de 447 y 262 m²/g, respectivamente, cuando el material se sintetiza con una relación de Si/Al de 15 y a una temperatura de síntesis de 120°C.

En cuanto a la zeolita parcialmente calcinada, NFER(15)-120-PC, la presencia de especies carbonosas dentro de los microporos conduce a una reducción drástica del volumen de microporo en comparación a la muestra libre de coque (NFER(15)-120), lo que confirma el bloqueo parcial de las cavidades y poros por el material carbonoso. Sin embargo, se ha conseguido mantener una elevada superficie externa, superior a 200 m²/g. La zeolita ITQ-6 presenta un valor de superficie específica BET y volumen de mesoporo muy superior al resto de materiales, lo que concuerda con la estructura de una zeolita deslaminada como es la ITQ-6, y un volumen de microporo muy bajo, inferior incluso al de la nanoferrierita parcialmente calcinada (0.020 cm³/g).

Tabla 5.1 Composición química y propiedades texturales de las muestras

| | Si/Al ^{a)} | A _{BET} (m ² /g) | A _{micro} (m ² /g) | A _{ext} (m ² /g) | V _{micro} (cm ³ /g) | V _{meso} (cm ³ /g) |
|-----------------|---------------------|---|---|---|--|---|
| CP914C | 8.3 | 298 | 271 | 27 | 0.133 | 0.036 |
| MESO-CP914C | 7.6 | 316 | 237 | 79 | 0.110 | 0.130 |
| RFER | 8.9 | 319 | 302 | 17 | 0.145 | 0.030 |
| NFER(15)-150 | 11.9 | 398 | 241 | 157 | 0.116 | 0.283 |
| NFER(30)-150 | 18.2 | 366 | 231 | 135 | 0.111 | 0.245 |
| NFER(15)-125 | 11.6 | 441 | 193 | 248 | 0.091 | 0.406 |
| NFER(15)-120 | 10.5 | 478 | 216 | 262 | 0.085 | 0.427 |
| NFER(15)-120-PC | 10.4 | 286 | 83 | 203 | 0.035 | 0.363 |
| ITQ-6 | 16.5 | 413 | 57 | 356 | 0.020 | 0.530 |

a) Relación molar Si/Al determinado mediante ICP.

La diferente morfología de las muestras, así como su tamaño de cristal se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las imágenes FESEM y TEM correspondientes a las muestras CP914C y MESOCP914C (Figura 5.5 a y b y Figura 5.7 a y b) muestran agregados de cristales en forma de láminas. No obstante, la MESOCP914C exhibe la presencia de agujeros o perforaciones en los cristales lo que confirma la creación de mesoporos intracristalinos, a pesar de mantener la morfología de la ferrierita de partida tras el tratamiento. La Figura 5.5 c y Figura 5.7 c muestra las imágenes FESEM y TEM de la zeolita de referencia (RFER), con una morfología similar a la de la

CP914C, pero más homogénea, y los agregados de cristales con forma de láminas y crecimiento preferencial del cristal en el plano bc^{18} tienen tamaños de cristal más uniformes, de ~500 nm. Sin embargo, tanto la morfología como el tamaño del cristal de la serie de zeolitas NFER son muy diferentes a los de la zeolita comercial y la zeolita de referencia (ver Figura 5.6 y Figura 5.8). Las NFER presentan dos tipos de cristales, unos con una morfología más acicular y otros nanocristalinos con morfología isotrópica y tamaños en el rango de 10-20 nm. Las relaciones estructura-morfología se pueden observar con mayor detalle en la Figura 5.9, donde se muestra la imagen HRTEM de la NFER(15)-150. En esta imagen se visualizan claramente tres cristales diferentes, un pequeño nanocristal isotrópico (A), orientado hacia la dirección $[0\ 0\ 1]$, y dos cristales en forma de capa, uno exponiendo la orientación $[0\ 1\ 0]$ (B), y el otro mostrando la orientación $[1\ 0\ 0]$ pero inclinado 45° sobre el eje $[0\ 1\ 0]$ (C). No se ha observado intercrecimientos como los descritos para la MFI. La reducción en el tamaño de cristal de la serie NFER es aún más evidente cuando se disminuye la temperatura de síntesis, observándose una mayor proporción de nanocristales isotrópicos (ver Figura 5.10). Esto se ha relacionado con las diferencias en la energía de activación entre las etapas de nucleación y de crecimiento de los cristales durante la síntesis de la zeolita.^{19, 20} Así, la muestra NFER(15)-120 cristaliza principalmente como nanocristales con tamaños en el rango de 10-20 nm.

Por tanto, las imágenes obtenidas por microscopía electrónica confirman que la adición del surfactante en el gel de síntesis afecta a la morfología de los cristales y permite reducir el tamaño de los cristales en las tres direcciones espaciales, llegando a obtener una mayor proporción de cristales con dimensiones inferiores a 10 nm al disminuir la temperatura

de síntesis de 150 a 120°C. Estos resultados también concuerdan con las propiedades texturales presentadas en la Tabla 5.1, y explican las elevadas áreas externas y volúmenes de mesoporo asociados a la mesoporosidad intercrystalina creada entre los nanocristales. Finalmente, las imágenes obtenidas para el material deslaminado ITQ-6 indican, por una parte, que la deslaminación no reduce las dimensiones de las láminas en el plano *bc* (Figura 5.5 d) y por otra que el procedimiento resulta en la amorfización de parte de la zeolita (Figura 5.7 d).

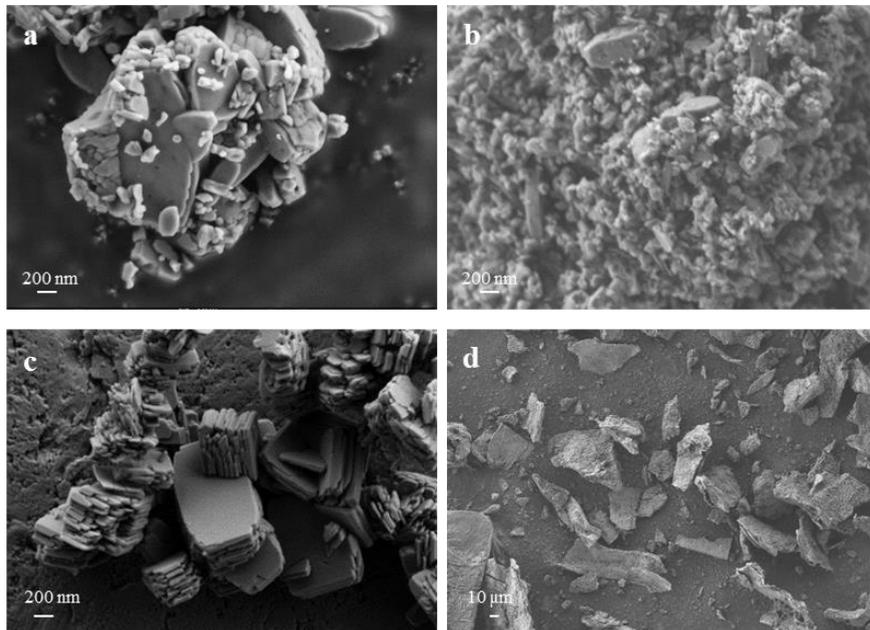


Figura 5.5 FESEM de las muestras: a) CP914C, b) MESOCP914C, c) RFER, d) ITQ-6

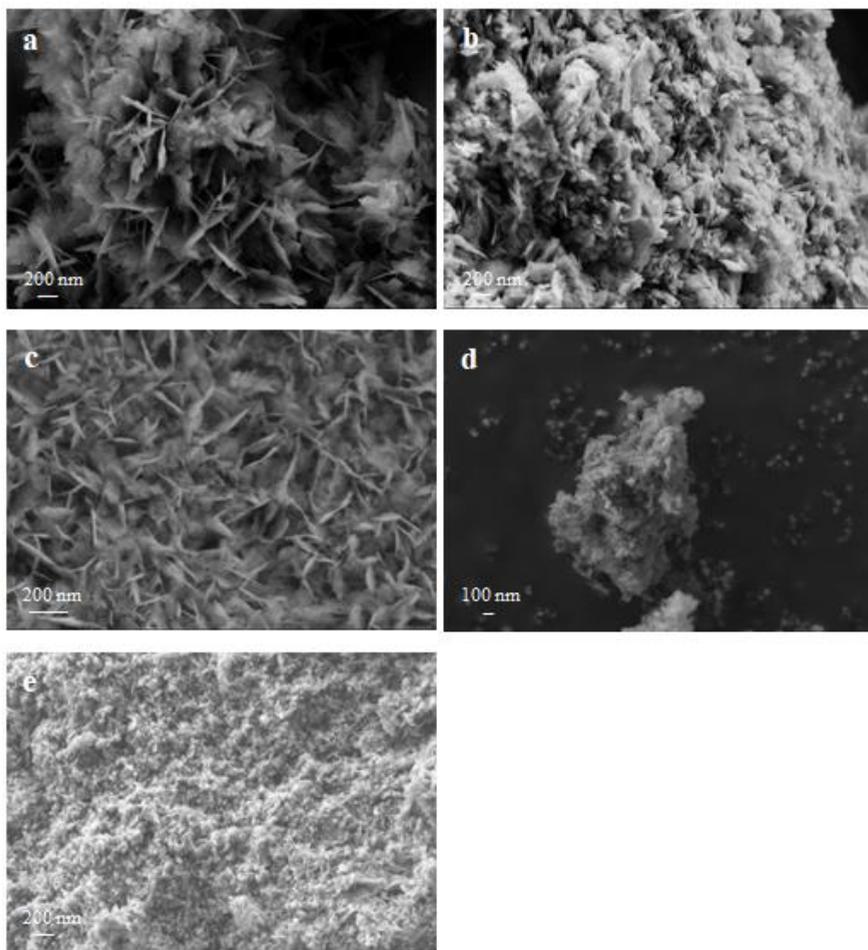


Figura 5.6 FESEM de las muestras: a) NFER(15)-150, b) NFER(30)-150, c) NFER(15)-125, d) NFER(15)-120, e) NFER(15)-120-PC

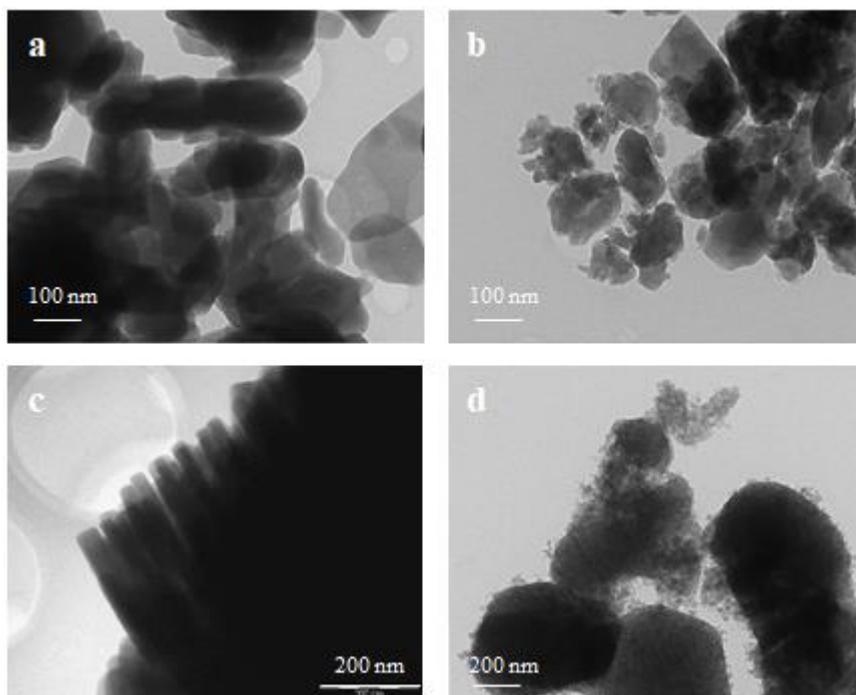


Figura 5.7 Imágenes TEM de las muestras: a) CP914C, b) MESOCP914C, c) RFER, d) ITQ-6

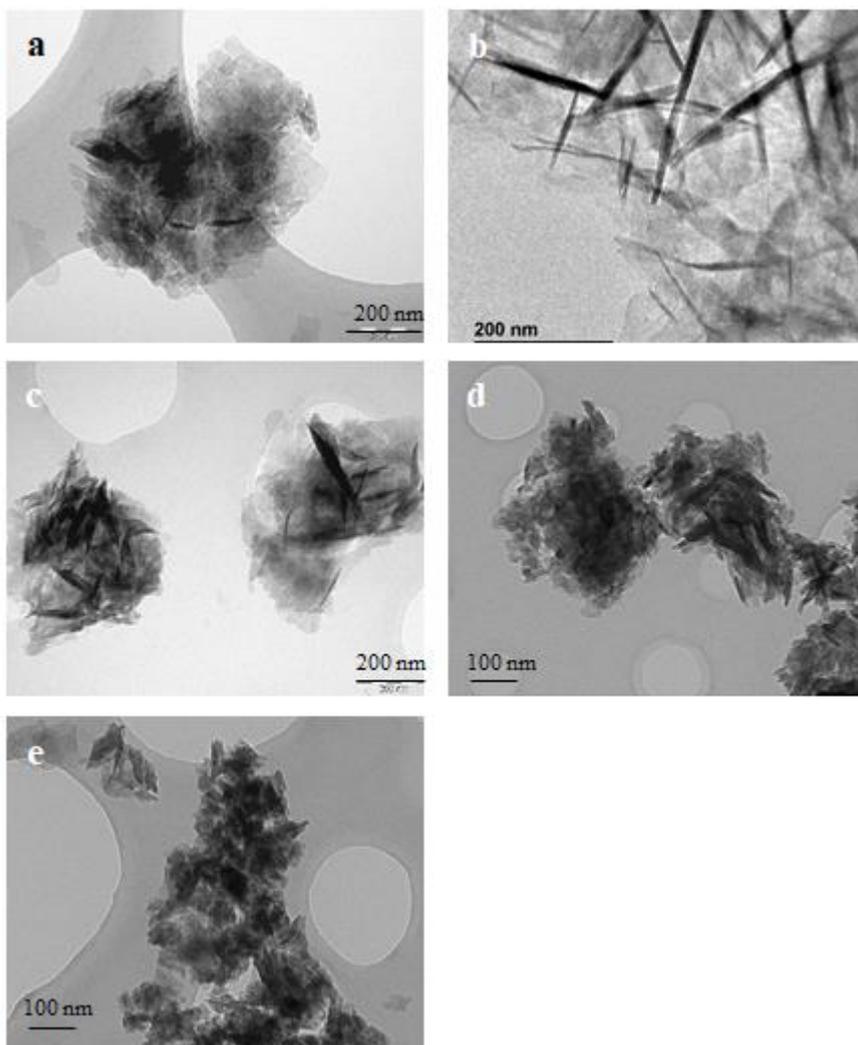


Figura 5.8 Imágenes TEM de las muestras: a) NFER(15)-150, b) NFER(30)-150, c) NFER(15)-125, d) NFER(15)-120, e) NFER(15)-120-PC

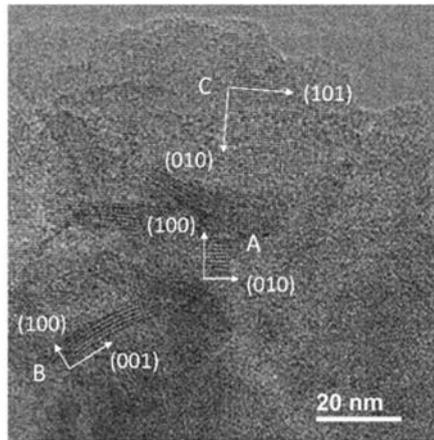


Figura 5.9 Imagen HRTEM de NFER(15)-150

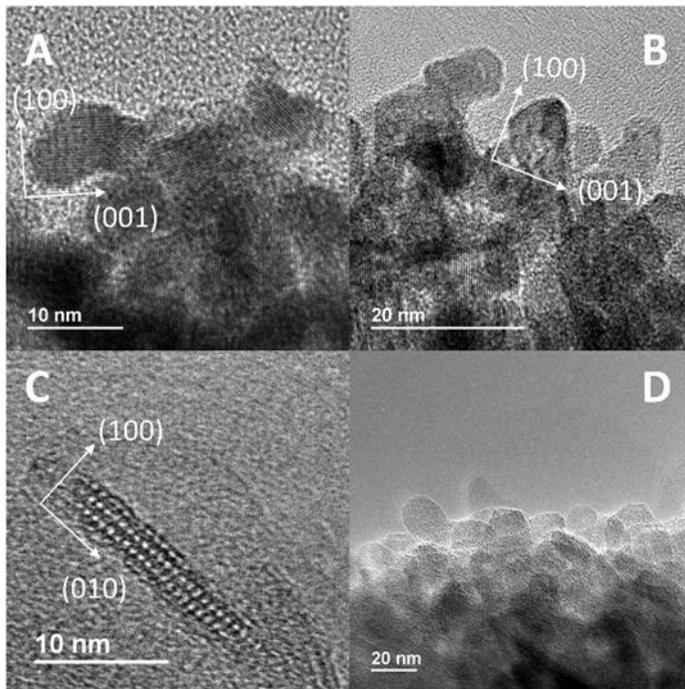


Figura 5.10 Imágenes HRTEM de a) y b) NFER(15)-150 y c) y d) NFER(15)-120

La composición química de las ferrieritas se ha determinado mediante ICP. Según los datos recogidos en la Tabla 5.1, la relación Si/Al final de las muestras de la serie NFER y de la RFER es inferior a la del gel de síntesis (Si/Al=15). Por otra parte, la relación obtenida para la zeolita comercial después de los tratamientos post-síntesis para generar mesoporosidad es inferior a la de la zeolita de partida.

Para determinar el tipo de especies de aluminio presentes en las muestras, se caracterizaron mediante espectroscopia de RMN de ^{27}Al (Figura 5.11 y Figura 5.12). En todos los casos se observó la presencia de una banda centrada en ~ 55 ppm que se asocia a aluminio tetraédricamente coordinado (Al^{IV}) en posiciones de la red de la estructura zeolítica. Se aprecia también la presencia de una banda centrada a ~ 0 ppm asignada a aluminio extrarred o EFAI, octaédricamente coordinado (Al^{VI}). No obstante, la proporción entre ambas bandas y, por tanto, la proporción de Al en posiciones de red y extra-red, varía de una muestra a otra. El orden observado, en función de la proporción de aluminio en posiciones tetraédricas es el siguiente: ITQ-6 (42 %) < MESOCP914C (74 %) < NFER(15)-120 (80 %) < CP914C (84 %), RFER (84 %) < NFER(30)-150, NFER(15)-150, NFER(15)-125 (85 %) < NFER(15)-120-PC (95 %). Por tanto, el aluminio se encuentra mayoritariamente formando parte de la red cristalina en todos los casos excepto en la zeolita deslaminada (ITQ-6). Comparando los espectros de la ferrierita comercial CP914C y la zeolita mesoporosa MESOCP914C se puede apreciar que el tratamiento post-síntesis empleado para obtener la segunda provoca un aumento significativo la proporción de aluminio extra-red. Esto podría deberse a que el lavado con HCl efectuado tras el tratamiento básico no haya sido capaz de eliminar completamente los restos de especies de silicio y aluminio

generados durante la desilicación. Por otro lado, la zeolita activada a 400 °C (NFER(15)-120-PC) es la que presenta una menor contribución de aluminios extra-red.

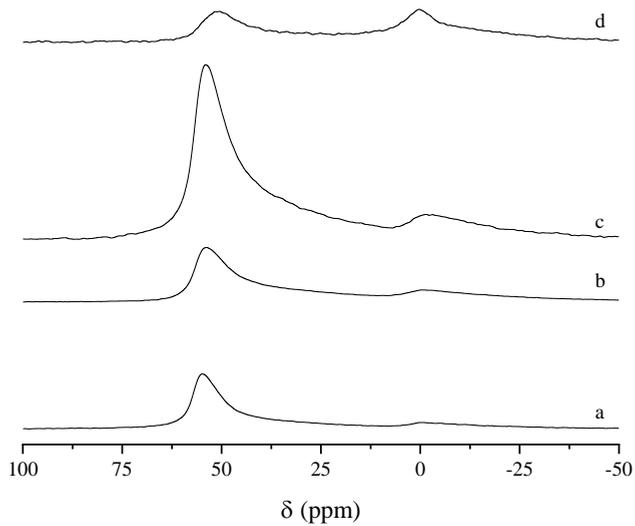


Figura 5.11 Espectro ^{27}Al -RMN de las muestras: a) CP914C, b) MESO-CP914C, c) RFER y d) ITQ-6

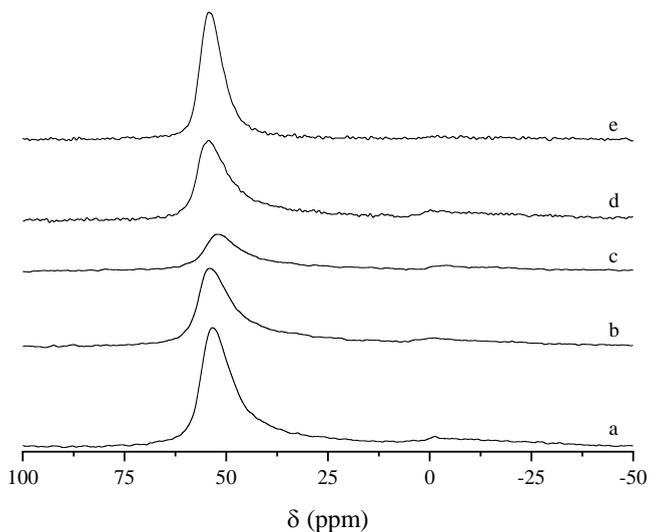


Figura 5.12 Espectro ^{27}Al -RMN de las muestras: a) NFER(30)-150, b) NFER(15)-150, c) NFER(15)-125, d) NFER(15)-120, e) NFER(15)-120-PC

Las propiedades ácidas de los materiales se han analizado mediante la adsorción/desorción de piridina monitorizada por espectroscopia FTIR. Se seleccionó la piridina como molécula sonda por su tamaño (5.4 Å) muy próximo al de las dimensiones del poro del canal principal de 10 MR de la Ferrierita (4.2 x 5.4 Å). Por el contrario, está molécula no podrá acceder a los poros de 8-MR ni al interior de la caja FER, accesible únicamente a través de anillos de 8 T (3.5 x 4.8 Å). Por tanto, mediante este análisis obtendremos información acerca de la accesibilidad de la piridina a los centros ácidos localizados en el canal principal. En la Figura 5.13 y Figura 5.14 se muestran los espectros de FTIR en la región de vibración de los enlaces O-H (ν_{OH}) tras una activación a 400 °C y vacío, tras la adsorción

de piridina y su desorción a 150 °C y el espectro diferencia (línea discontinua) que mostrará los centros ácidos que han interactuado con la molécula sonda.

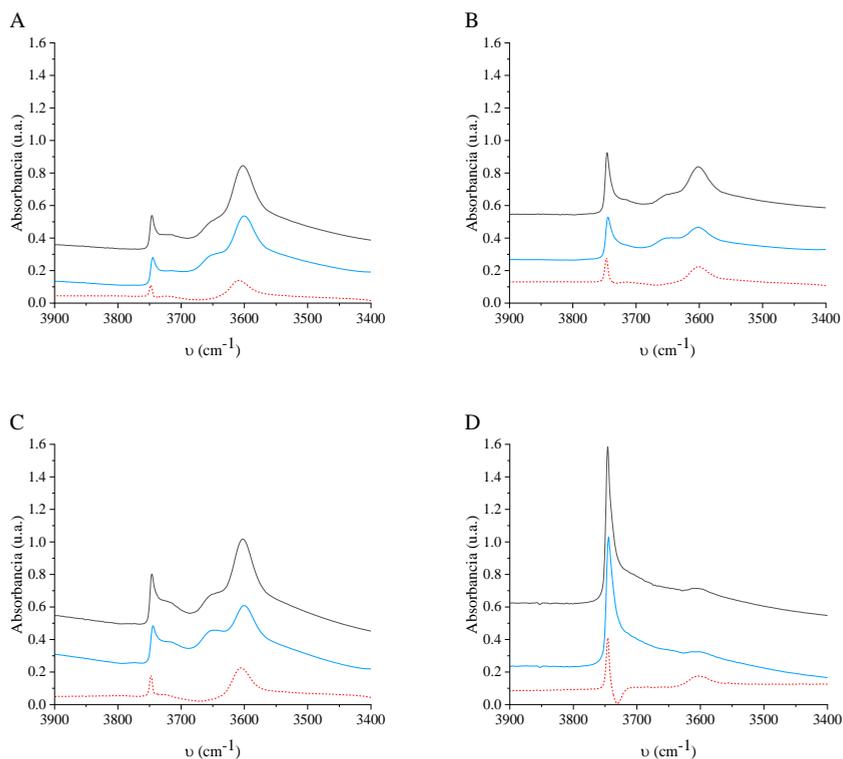


Figura 5.13 Espectros FT-IR en la región de los hidroxilos para las muestras: a) CP914C, b) MESOCP914C, c) RFER y d) ITQ-6, tras el pretratamiento a 400 °C a vacío (línea continua), tras la adsorción de piridina y su desorción a 150 °C (línea azul) y espectro diferencia (línea discontinua)

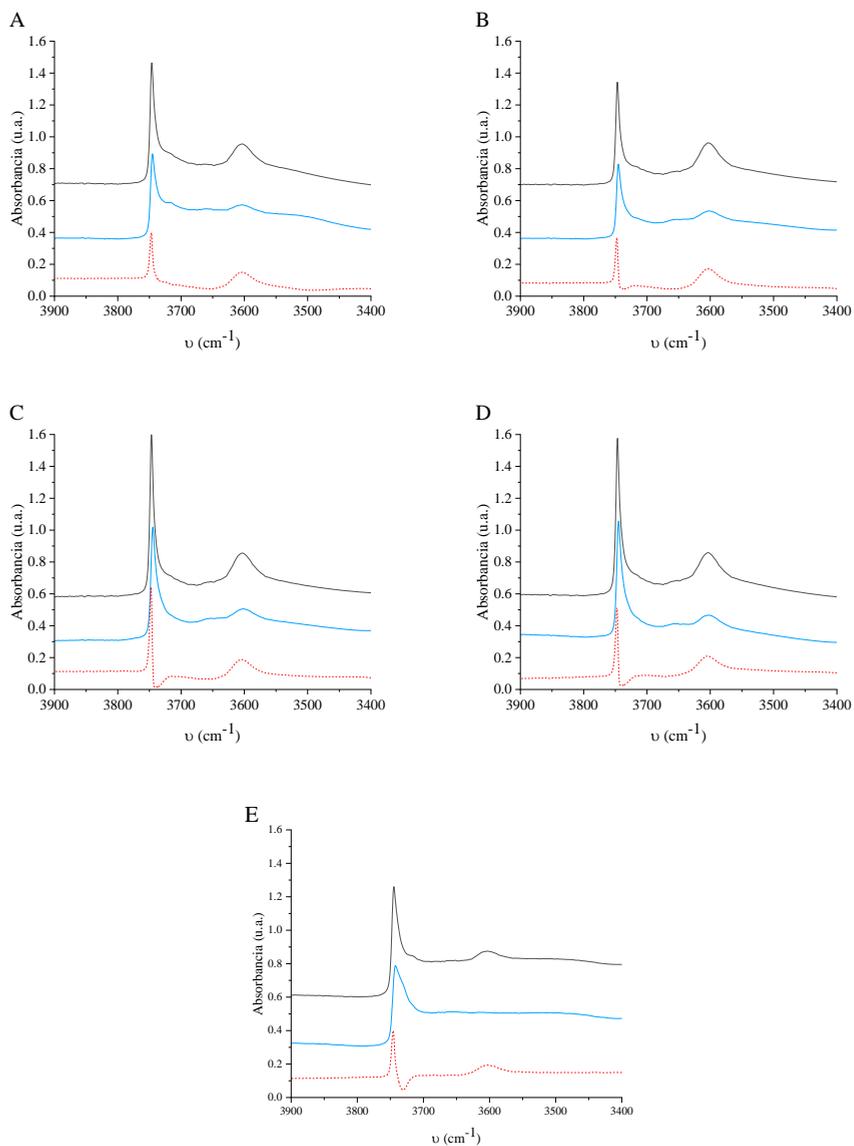


Figura 5.14 Espectros FT-IR en la región de los hidroxilos para las muestras: a) NFER(30)-150, b) NFER(15)-150, c) NFER(15)-125, d) NFER(15)-120 y e) NFER(15)-120-PC tras el pretratamiento a 400 °C a vacío (línea continua), tras la desorción de piridina a 150 °C (línea azul) y espectro diferencia (línea discontinua)

En todos los espectros de la Figura 5.13 y Figura 5.14 se pueden distinguir dos bandas bien diferenciadas a 3600 cm^{-1} y a 3745 cm^{-1} . La primera, a 3600 cm^{-1} , se debe a la presencia de los hidroxilos de los enlaces Si(OH)Al, responsables de la acidez Brønsted de la zeolita. La asimetría de esta banda se debe a la localización de los centros ácidos en los canales de 8 MR y de 10 MR. Zholobenko y col. llegaron a diferenciar hasta cinco bandas correspondientes a grupos OH vibrando en poros de distinto tamaño. Así, las bandas a 3609 , 3601 , 3587 y 3565 cm^{-1} se asignan a grupos -OH situados en los canales de 10 MR, en las cajas FER, y en anillos de 8- y 6-MR, respectivamente. Una quinta componente a 3510 cm^{-1} se atribuyó a grupos -OH en anillos de 5-MR.²¹ Según los espectros mostrados en la Figura 5.13 y Figura 5.14, la envolvente, centrada en 3600 cm^{-1} no desaparece por completo tras la interacción con la piridina y, en el caso particular de las ferrieritas CP914C, MESOCP914C y RFER, se aprecia claramente que la banda que permanece es la centrada en $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$, asignada a los centros ácidos Brønsted no accesibles (poros de $< 8\text{ MR}$ y cajas FER) mientras que la que desaparece es la centrada en $\sim 3610\text{ cm}^{-1}$, asignada a los centros en los poros de 10 MR (ver espectros diferencia en la Figura 5.13).

Al comparar la banda de 3600 cm^{-1} de la ferrierita parcialmente calcinada (NFER(15)-120-PC) con la totalmente calcinada (NFER(15)-120) se observa menor intensidad y mayor simetría de la banda en el espectro correspondiente a la primera, banda que además está más centrada a mayor frecuencia, lo que podría relacionarse con una menor proporción de centros ácidos localizados en los canales de 8 MR. Cabe destacar como sólo en el caso de la zeolita comercial CP914C, la CP914C tratada y la de referencia (RFER) aparece una banda ancha a 3650 cm^{-1} asociada a la

presencia de especies de aluminio extrared (extra-framework Al, EFAl) no ácidas, ya que no interaccionan con la piridina.²²⁻²⁶

La banda a 3745 cm^{-1} se asocia a la vibración de tensión del enlace O-H de los grupos silanoles en la superficie externa. Su intensidad está, por tanto, directamente relacionada con el tamaño de los cristales de la zeolita y con la presencia de defectos en los cristales, siendo de mayor intensidad para muestras nanocristalinas. Si comparamos los espectros de las zeolitas de referencia (CP914C, MESOCP914C y RFER) con los de la tanga de nanoferrieritas, obtenidos tras la activación a 400 °C y a vacío, se aprecia claramente una mayor intensidad de esta banda para las nanoferrieritas. También el espectro de la ITQ-6 presenta mayor intensidad de esta banda asociada a los grupos silanoles externos, tal y como corresponde a un material deslaminado con gran superficie externa y por tanto, con mayor proporción de silanoles terminales.¹⁷

Si se compara el espectro en la región de los hidróxilos (ν_{OH}) antes y después de la adsorción de la molécula sonda piridina se puede obtener información acerca de los centros que interaccionan con la molécula sonda, así como de la accesibilidad a los centros ácidos Brønsted presentes en las muestras por diferencia de la banda de 3600 cm^{-1} entre ambos espectros. En el caso de la zeolita comercial CP914C esta banda no desaparece del todo tras la adsorción de piridina, y se ha estimado que solo un 23 % de los centros ácidos Brønsted son accesibles e interaccionan con la molécula sonda. El post-tratamiento de desilicación-desaluminización-desilicación de la CP914C permite aumentar dicha accesibilidad hasta valores próximos al 34 %, pero es solo tras la reducción del tamaño de cristal obtenido en las nanoferrieritas, que se consigue incrementar la accesibilidad a valores cercanos al 60-68 %. También en la muestra

NFER(15)-120-PC la banda asociada a los hidroxilos ácidos desaparece tras la adsorción de la piridina, evidenciando que este material mantiene intactos los centros ácidos Brønsted en los canales de 10 MR, centros que son capaces de interactuar con la molécula de piridina. Además, de esto podría deducirse que el residuo carbonoso que queda en la zeolita no está bloqueando los canales de 10 MR, sino que estará inhibiendo o bloqueando los centros ácidos localizados en la caja FER o en poros pequeños.

Para la zeolita ITQ-6 sólo el 28 % de los centros ácidos son accesibles por lo que se puede concluir a que durante el proceso de síntesis de la ITQ-6 no se ha llevado a cabo la deslaminación completa de la zeolita, sino que permanece parte del sistema de canales en el material, lo que concuerda con la presencia de microporosidad observada en los datos de adsorción.

La densidad de centros ácidos Brønsted y Lewis, así como su distribución de fuerza ácida, directamente relacionada con el efecto confinamiento, se ha determinado mediante espectroscopia de FTIR combinada con la adsorción de piridina y su desorción a temperaturas crecientes de 150, 250 y 350 °C, analizando la variación en la intensidad de las bandas a 1545 cm^{-1} y a 1455 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones de la piridina adsorbida sobre centros ácidos Brønsted y Lewis respectivamente. Los valores obtenidos a las tres temperaturas, dados como unidades de absorbancia y normalizados al área de las bandas de “overtones” ($1800\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$), proporcionales a la masa irradiada, se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Propiedades ácidas de las muestras tipo FER, medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de piridina

| | Brönsted ($\mu\text{mol Pir./g}$) | | | | Lewis ($\mu\text{mol Pir./g}$) | | |
|-----------------|--|-------|-------|------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|
| | 150°C | 250°C | 350°C | B ₃₅₀ /B ₁₅₀ | 150°C | 250°C | 350°C |
| CP914C | 352 | 277 | 194 | 0.55 | 8 | 15 | 15 |
| MESOCP914C | 250 | 224 | 183 | 0.73 | 34 | 32 | 30 |
| RFER | 439 | 433 | 323 | 0.73 | 52 | 37 | 18 |
| NFER(30)-150 | 286 | 240 | 151 | 0.53 | 50 | 46 | 46 |
| NFER(15)-150 | 387 | 362 | 230 | 0.59 | 47 | 46 | 44 |
| NFER(15)-125 | 384 | 321 | 211 | 0.55 | 55 | 54 | 51 |
| NFER(15)-120 | 318 | 314 | 201 | 0.63 | 66 | 60 | 53 |
| NFER(15)-120-PC | 168 | 159 | 37 | 0.22 | 30 | 40 | 31 |
| ITQ-6 | 34 | 32 | 19 | 0.56 | 29 | 23 | 19 |

La zeolita comercial CP914C posee una elevada acidez, principalmente de tipo Brönsted (relación Brönsted/Lewis a 150 °C = 44). Tras el tratamiento de desilicación, desaluminización y desilicación de la CP914C se aprecia una reducción de la densidad de centros ácidos tipo Brönsted y un aumento de los centros Lewis, lo que indica que, a pesar de haber generado mesoporos intracristalinos, durante el proceso se ha perdido parte de los centros ácidos Brönsted activos para la reacción de oligomerización. Esta pérdida se debe a una destrucción parcial de la estructura durante el tratamiento, causada por la solubilización de la sílice y por la formación de especies de aluminio extra-red, responsables del aumento de la acidez tipo Lewis.¹¹ Las zeolitas NFER presentan menor

número de centros ácidos Brönsted que la zeolita de referencia (RFER), y una menor proporción de centros ácidos Brönsted capaces de retener piridina a la mayor temperatura (350 °C). Comparando las distintas ferrieritas nanocristalinas se aprecia también que esta reducción de acidez Brönsted, acompañada de un aumento en el número de centros ácidos Lewis, es mayor cuando disminuye su tamaño de cristal. Finalmente, la calcinación parcial a 400 °C de la zeolita obtenida a 120 °C (NFER(15)-120-PC) resulta en una disminución apreciable de los dos tipos de acidez. Sin embargo, como se ha visto antes, todos los centros Brönsted de esta muestra son centros accesibles a la piridina. En cuanto a la ITQ-6, es la muestra que menor densidad de centros ácidos Brönsted presenta.

Con el fin de determinar la acidez superficial de las muestras, estas se han caracterizado mediante espectroscopía FTIR combinada con la absorción y desorción de 2,6-di-tert-butil-piridina (DTBPir), una molécula sonda de mayor tamaño que la piridina, incapaz de entrar al interior de los poros de la estructura FER y que, por tanto, sólo proporcionará información de los centros ácidos tipo Brönsted presentes en la superficie externa o en las bocas de poro.

En la Tabla 5.3 se compara la concentración de centros ácidos Brönsted localizados en la superficie externa de las zeolitas, determinados a partir de la integración de la banda a 3365 cm^{-1} asociada a la vibración de la molécula DTBPir protonada. Tal y como era de esperar, las ferrieritas de referencia, CP914C y RFER presentan la menor acidez superficial. Aunque mediante el tratamiento de desilicación-desaluminización-desilicación de la CP914C se consigue aumentar la densidad de centros ácidos Brönsted externos (de 0.245 a 0.567 u.a.) gracias a la generación de mesoporosidad, el valor obtenido para las nanoferrieritas es significativamente mayor (>1.1

en todos los casos). La muestra NFER(15)-120, con el menor tamaño de cristal, presenta la mayor densidad de centros ácidos Brønsted en superficie, seguida por su análoga parcialmente calcinada (NFER(15)-120-PC). Finalmente, la ITQ-6 presenta un valor intermedio en comparación a la MESOCP914C y las ferrieritas nanocristalinas.

Tabla 5.3 Acidez Brønsted superficial de las muestras tipo FER, medidas mediante espectroscopía FT-IR combinada con adsorción/desorción de 2,6-diterbutilpiridina

| | DTBPir (u.a.) |
|-----------------|------------------|
| CP914C | 0.245 |
| MESOCP914C | 0.567 |
| RFER | 0.324 |
| NFER(30)-150 | 1.256 |
| NFER(15)-150 | 1.162 |
| NFER(15)-120 | 2.102 |
| NFER(15)-120-PC | 1.880 |
| ITQ-6 | 0.811 |

Por último, el contenido en materia orgánica presente en la muestra activada a 400 °C, la NFER(15)-120-PC, se estudió mediante análisis termogravimétrico (Figura 5.15). La pérdida de peso se produce en tres etapas principalmente, la primera hasta los 200 °C se corresponde con el

contenido en agua, y las dos siguientes, a 550 °C y 650 °C, se asignan a la desorción del material orgánico o de fragmentos del mismo producidos por degradación térmica. La pérdida de peso total de la muestra es del 11.07 %, del cual un 4.14 % corresponde al agua adsorbida por el material y el 6.93 % restante sería la materia orgánica que queda retenida en la zeolita.

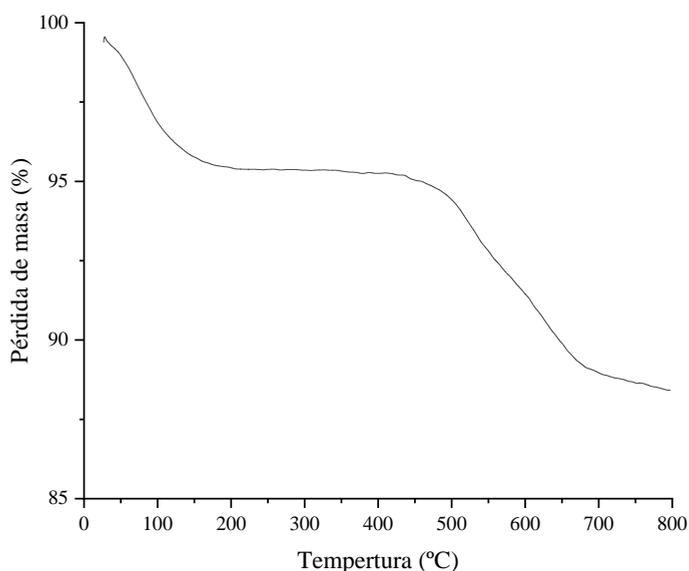


Figura 5.15 Análisis termogravimétrico de la muestra NFER(15)-120-PC

Para discernir si es el surfactante y/o la piperidina el material orgánico que queda en la zeolita tras la calcinación parcial, la muestra se ha analizado mediante análisis químico elemental de C y N (Tabla 5.4) y la relación C/N obtenida tiene un valor próximo a 5. Este valor concuerda

con la relación teórica de la piperidina (C/N=5), e indicaría que la calcinación parcial es capaz de eliminar las cadenas hidrocarbonadas del surfactante, pero no la piperidina o la cabeza piperidínica del surfactante, que quedarán como material orgánico ocluido dentro de la zeolita.

Tabla 5.4 Análisis químico de la muestra NFER(15)-120PC

| Muestra | %C | %N | C/N |
|-----------------|------|------|------|
| NFER(15)-120-PC | 3.93 | 0.92 | 4.98 |

5.4. Resultados catalíticos de la reacción de oligomerización de olefina C₅

Una vez caracterizados los catalizadores y teniendo en cuenta las características físico-químicas de los mismos, se ha evaluado su comportamiento catalítico en la reacción de oligomerización de penteno en un amplio intervalo de condiciones. El objetivo es determinar cómo influyen las distintas características de los catalizadores sintetizados (tamaño de cristal, relación Si/Al) en la reacción de oligomerización de 1-penteno modificando a su vez las condiciones de operación (velocidad espacial) para ver tendencias y discernir comportamientos entre ellas.

En primer lugar, en la Figura 5.16, se muestra la evolución de la conversión de penteno (%) con el tiempo de reacción (TOS) obtenida para el material de referencia (RFER), para la zeolita comercial (CP914C) y

para la ferrierita nanocristalina de relación Si/Al=15 obtenida con el nuevo método de síntesis a 150 °C (NFER(15)-150). Al comparar estas muestras a una velocidad espacial de 8 h⁻¹ se observa como en todos los casos la conversión disminuye con el tiempo de reacción debido a la desactivación progresiva del catalizador. Sin embargo, el catalizador NFER(15)-150 no sólo es el más activo inicialmente, sino que presenta mayor estabilidad con el tiempo de reacción, mientras que tanto la RFER como la CP914C se desactivan rápidamente obteniéndose en ambos casos una conversión inferior al 50 % tras 3 horas de reacción. Teniendo en cuenta que el catalizador NFER(15)-150 presenta una acidez Brönsted intermedia en comparación con la de las zeolitas RFER y CP914C se podría concluir que las diferencias de actividad observadas no pueden deberse a diferencias de acidez, sino que deben ser consecuencia de la disminución del tamaño del cristal. Por tanto, disminuir el tamaño de cristal de zeolitas ferrierita desde 400 nm en las muestras de referencia (RFER y CP914C) a valores de ~10 nm en la nanoferrierita, se traduce en mayor conversión inicial, conversión que se mantiene en valores superiores al 80 % tras las 6 horas de reacción. Además, se observa como este aumento de actividad y de estabilidad se corresponde con una mayor proporción de centros ácidos Brönsted accesibles. Esta tendencia observada concuerda con los resultados publicados por otros autores en los que una mayor accesibilidad a los centros ácidos y una reducción en la longitud de los caminos difusionales en zeolitas como la MFI o la TON conlleva un aumento de la conversión inicial y una reducción significativa en la velocidad de desactivación en oligomerización de olefinas ligeras.²⁷⁻²⁹

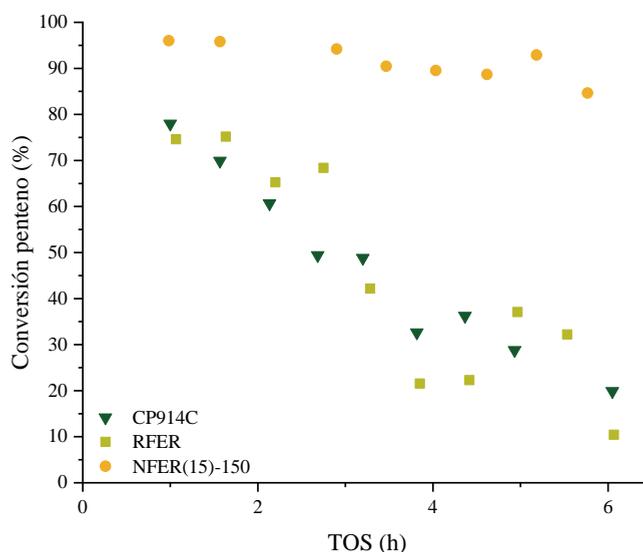


Figura 5.16 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas CP914C, RFER y NFER(15)-150 a 200 °C, 40 bar y $WHSV=8\text{ h}^{-1}$

En cuanto a la selectividad, en la Figura 5.17 aparecen representadas las selectividades a las fracciones de nafta, diésel y productos pesados obtenidas con las zeolitas CP914C, RFER y NFER(15)-120 a $WHSV=8\text{ h}^{-1}$. Como se puede ver, los principales productos obtenidos en todos los casos son dímeros y trímeros (nafta y diésel respectivamente). Comparando los resultados obtenidos con los distintos catalizadores, cabe destacar que la zeolita nanocristalina NFER(15)-150 es la más selectiva a diésel, selectividad que se podría asociar a la mayor conversión obtenida con este catalizador y, en consecuencia, al mayor número de etapas de oligomerización que tiene lugar, pero también a su menor tamaño de

cristal. De hecho, la reducción de la longitud de los cristales en la dirección de los canales de 10 MR facilitará la difusión de los productos pertenecientes a la fracción diésel. Este mismo razonamiento podría explicar la selectividad obtenida con las dos ferrieritas de referencia, CP914C y RFER, pues independientemente de su número total de centros ácidos Brønsted y de la distribución de fuerza ácida de los mismos, las dos presenta mayor selectividad a nafta que la NFER(15)-150. Por tanto, la menor proporción de trímeros en la corriente de productos obtenida con estas dos zeolitas de mayor tamaño de cristal no implica que estos productos de mayor peso molecular no se estén formando, sino que no son capaces de difundir desde los canales hacia el exterior de los cristales, detectándose principalmente productos de la fracción de nafta y aquellos que se hayan podido formar en la boca del poro.

Los resultados obtenidos demuestran, por tanto, que una disminución del tamaño de cristal en la ferrierita aumenta la conversión inicial de olefina y el tiempo de vida del catalizador, y favorece la formación y difusión, desde el interior de los microporos hacia la fase fluida, de oligómeros pertenecientes a la fracción de diésel.

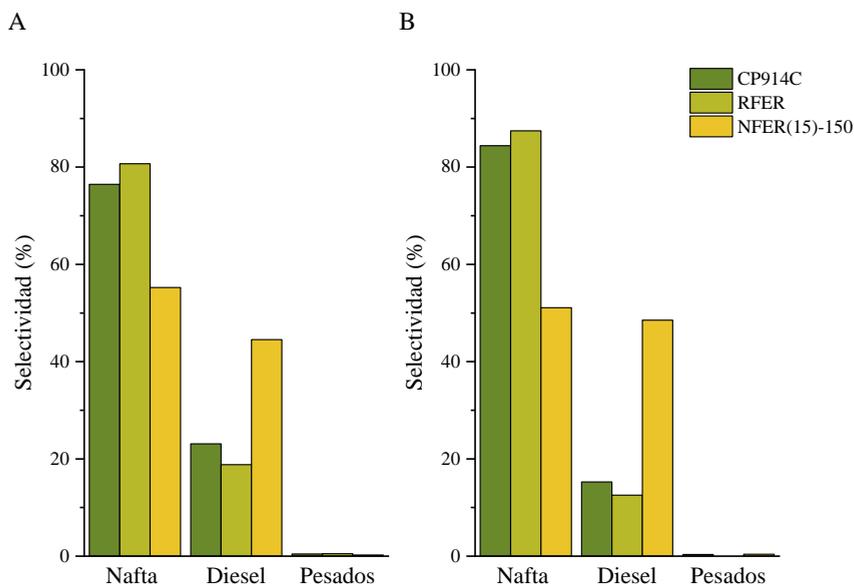


Figura 5.17 Selectividad a las distintas fracciones presentes en los líquidos para tiempos de reacción (TOS) de 0 a 3 h (A) y de 3 a 6 h (B) para los catalizadores CP914C, RFER, NFER(15)-150 a 200°C, 40 bar y WHSV=8 h⁻¹

Para corroborar cómo influye de forma aislada la densidad de centros Brønsted en la actividad de las zeolitas sintetizadas con cristales de tamaño nanométrico se preparó una muestra con relación Si/Al de 30 (NFER(30)-150). Comparando la evolución de la conversión con el tiempo de reacción para los catalizadores NFER(15)-150 y NFER(30)-150, sintetizados con relación Si/Al de 15 y 30 respectivamente (ver Figura 5.18), se observa que el catalizador con menor relación Si/Al, por tanto, mayor número de centros ácidos Brønsted totales, es el que proporciona mayor conversión inicial de penteno. Sin embargo, la velocidad de desactivación durante las 6 horas de reacción es similar para ambos catalizadores. En cuanto a la selectividad, representada en la Figura 5.19, las diferencias entre las dos

ferrieritas nanocristalinas son mínimas a tiempos de reacción cortos (ver Figura 5.19 A). Sin embargo, a tiempos más largos sí se observa que aumentar la relación Si/Al de 15 a 30 conlleva una mayor selectividad a nafta. Al disminuir el número de centros ácidos Brønsted, tendrá lugar un menor número de etapas de oligomerización especialmente durante las últimas tres horas de reacción, cuando la desactivación del catalizador también contribuirá a esta reducción del número de centros activos.

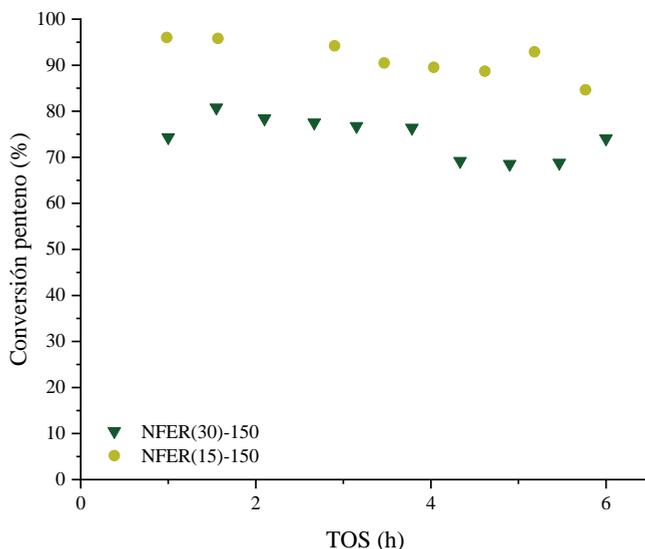


Figura 5.18 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas NFER(30)-150 y NFER(15)-150 a 200 °C, 40 bar y $WHSV=8\text{ h}^{-1}$

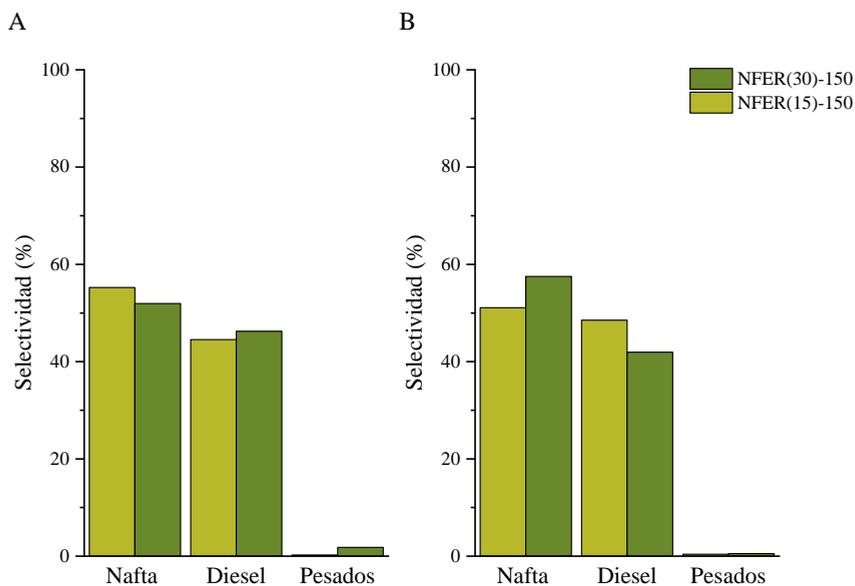


Figura 5.19 Selectividad a las distintas fracciones presentes en los líquidos para tiempos de reacción (TOS) de 0 a 3 h (A) y de 3 a 6 h (B) para los catalizadores NFER(30)-150 y NFER(15)-150 a 200 °C, 40 bar y WHSV=8 h⁻¹

Como se ha visto hasta ahora, la disminución en el tamaño de cristal de las zeolitas a tamaños nanocristalinos, manteniendo una densidad adecuada de centros ácidos Brönsted, conlleva una mejora en la conversión inicial y en la estabilidad catalítica o vida del catalizador. Sería, por tanto, interesante evaluar el efecto de reducir aún más el tamaño de cristal. Una manera de conseguir esto es disminuir la temperatura de cristalización de las nanoferrieritas. De hecho, Chu et al. estudió el efecto de la temperatura de síntesis en el tamaño de cristal de zeolitas tipo FER. A pesar de obtener nanocristales con dimensiones de 40-60 nm al bajar de 150 a 120 °C, el área externa no superaba, en ninguno de los casos, los 100 m²/g.¹⁴ Sin embargo, como se vio en la parte de caracterización de este capítulo, con

nuestro método de síntesis se consigue obtener una mayor proporción de cristales con morfología isotrópica frente a cristales con morfología laminar al reducir la temperatura de cristalización de 150 °C a 125 °C y 120 °C, aumentando así la superficie externa de 157 m²/g a 248 m²/g y 262 m²/g, respectivamente.

La evolución de la conversión con el tiempo de reacción para estos tres catalizadores, NFER(15)-150, NFER(15)-125 y NFER(15)-120, a una velocidad espacial de 8 h⁻¹, se compara en la Figura 5.20. Bajo estas condiciones experimentales no se aprecian diferencias significativas en la actividad y estabilidad catalítica obtenidas con las tres nanoferreritas, por lo que se aumentó la severidad de las condiciones de operación. Fue necesario trabajar a una velocidad espacial de 50 h⁻¹ para poder observar diferencias significativas entre ellas (ver Figura 5.21).

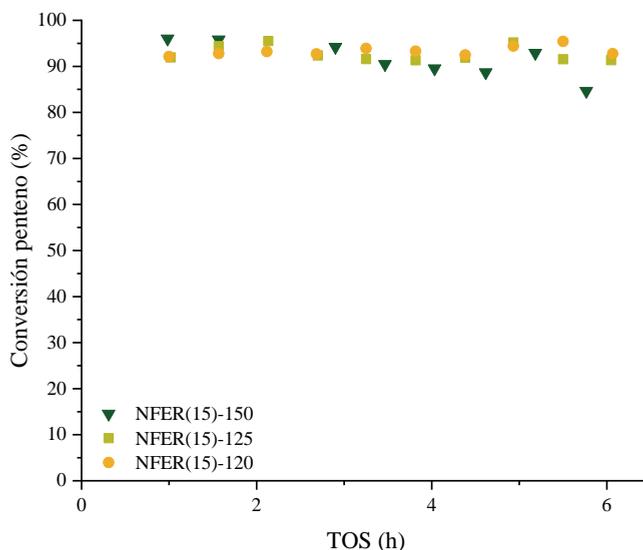


Figura 5.20 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas NFER(15)-150, NFER(15)-125, NFER(15)-120 a 200 °C, 40 bar y WHSV=8 h⁻¹

La zeolita NFER(15)-120, de menor tamaño de cristal y mayor área externa, es la que presenta mayor estabilidad catalítica con el tiempo de reacción, confirmando la importancia de acortar la longitud de los poros en la dirección paralela a los canales de 10 MR. La tendencia observada en la selectividad dentro de los líquidos acumulados (Figura 5.22) es la misma que la descrita a velocidades espaciales menores, y la nanoferrierita de menor tamaño de cristal es la más selectiva a productos en la fracción diésel. La elevada selectividad a productos en la fracción nafta (dímeros) en estas condiciones de mayor velocidad espacial es consecuencia directa

de la menor cantidad de catalizador utilizada en estos experimentos y, por tanto, a la mayor relación olefina/centros ácidos Brønsted.

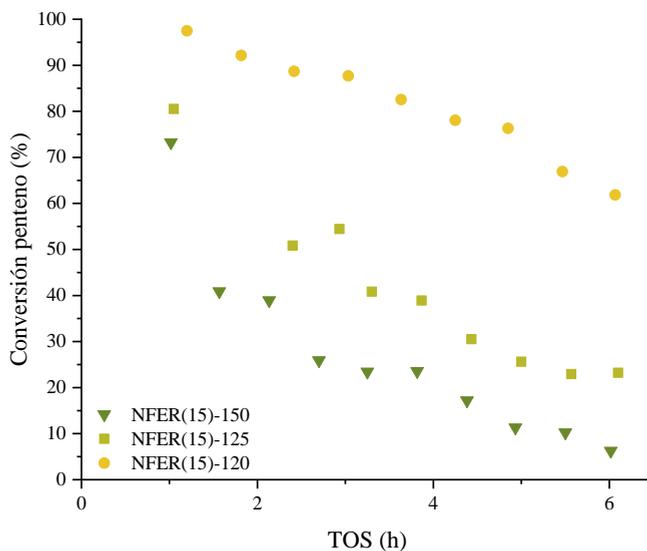


Figura 5.21 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas NFER(15)-150, NFER(15)-125, NFER(15)-120 a 200 °C, 40 bar y WHSV=50 h⁻¹

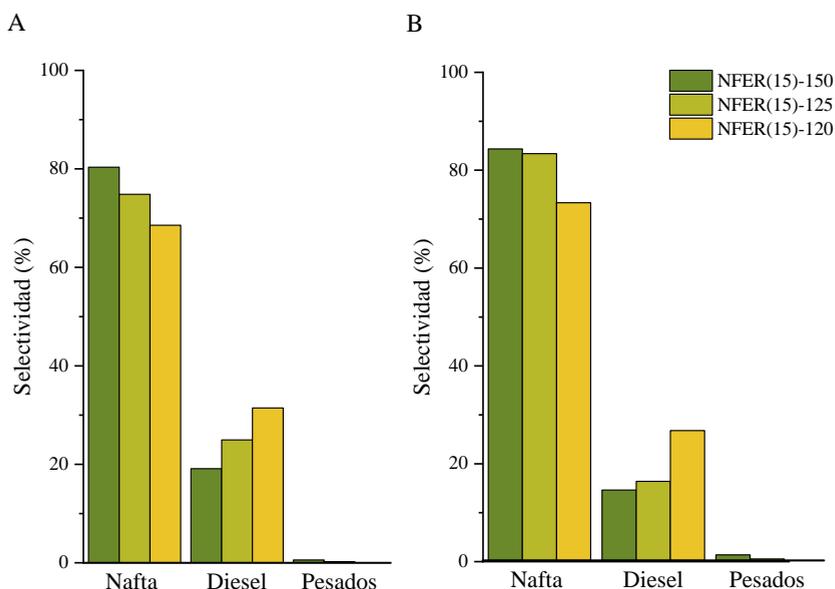


Figura 5.22 Selectividad a las distintas fracciones presentes en los líquidos para tiempos de reacción (TOS) de 0 a 3 h (A) y de 3 a 6 h (B) para los catalizadores NFER(15)-150, NFER(15)-125 y NFER(15)-125 a 200 °C, a 40 bar y a $WHSV=50 \text{ h}^{-1}$

Una de las principales características de cualquier catalizador a la hora de emplearlo en un proceso industrial es su resistencia a la desactivación. Hasta ahora los resultados catalíticos que se han presentado demuestran que la zeolita NFER(15)-120 es la que menor desactivación sufre en comparación al resto de materiales, incluso en condiciones experimentales muy severas (velocidades espaciales muy elevadas), condiciones necesarias para poder detectar diferencias en velocidad de desactivación de los catalizadores más activos (NFER(15)-150, NFER(15)-125 y NFER(15)-120). Sin embargo estas velocidades espaciales tan altas no son representativas de las utilizadas en procesos comerciales, por lo que se ha

probado el mejor catalizador, NFER(15)-120, en condiciones más próximas a las industriales ($WHSV=3.3 \text{ h}^{-1}$) aumentando el tiempo de reacción de 6 h a 24 h. La Figura 5.23 muestra una conversión inicial de 1-penteno del 95 %, que se mantiene prácticamente constante durante 24 horas de reacción.

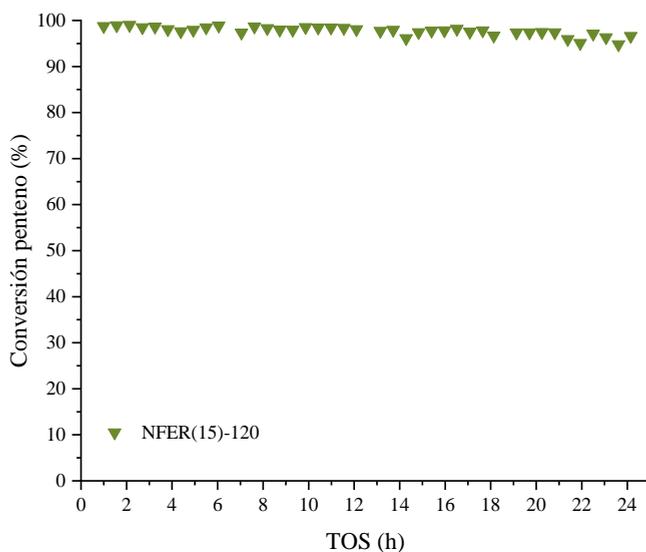


Figura 5.23 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) de la NFER(15)-120 a 200 °C, 40 bar y $WHSV=3.3 \text{ h}^{-1}$

De todos los catalizadores empleados en la reacción de oligomerización de 1-penteno, la nanoferrierita NFER(15)-120, con la mayor proporción de nanocristales isomorfos y, por tanto, con mayor superficie externa resultó ser, con diferencia, el catalizador más activo y estable frente a la desactivación. Es por ello que se ha seleccionado esta

zeolita para su estudio en la reacción de isomerización de 1-buteno a isobuteno descrita en la siguiente sección.

5.5. Resultados catalíticos de la reacción de isomerización de olefina C₄

Una de las rutas industriales de revalorización de olefinas más importantes es la isomerización de buteno a isobuteno, un producto químico de base utilizado en procesos catalíticos para la obtención de combustibles líquidos, como la alquilación y la oligomerización³⁰ y en la producción de caucho sintético, poliisobutileno, metil terc-butil éter, resina sintética y fibra sintética.^{31,32}

La isomerización de butenos lineales tiene lugar en presencia de catalizadores ácidos, y la utilización de catalizadores heterogéneos para llevar a cabo esta reacción está descrita desde principios de los 1980. Los primeros ácidos sólidos estudiados fueron alúminas halogenadas, pero los problemas de corrosión y medio-ambientales asociados obligaron a la búsqueda de posibles sustitutos más sostenibles como las zeolitas.³³ Aunque se ha descrito la utilización de zeolitas de poro grande, como la Y, la beta o la ZSM-12,³³ las zeolitas de poro medio con canales de 10 MR resultaron ser las más adecuadas para catalizar esta reacción, destacando entre ellas la zeolita ferrierita,³⁴⁻³⁸ que es la que se emplea a escala industrial.^{30,39}

Tal y como se ha detallado en la sección 1.4.4. del capítulo de Introducción, en presencia de catalizadores con centros ácidos Brønsted, como las zeolitas en su forma ácida, la isomerización de cadena de olefinas

lineales tiene lugar mediante la formación de iones carbenio que se pueden convertir siguiendo tres posibles rutas. La vía monomolecular, muy selectiva a isobuteno, implica la formación de un anillo ciclopropilo protonado, cuya apertura daría lugar a la olefina ramificada protonada, más estable. La ruta bimolecular, que involucra dos moléculas de buteno, es menos selectiva ya que pasa por distintas etapas que pueden incluir reacciones de dimerización, isomerización y craqueo. Aunque una gran mayoría de autores coincide en que los dos mecanismos tienen lugar simultáneamente en catalizadores frescos, y que al aumentar el tiempo de reacción el mecanismo que prevalece es el monomolecular, el tema sigue generando cierto debate.^{40, 41} Esto llevó a Guisnet a proponer un mecanismo pseudomolecular que implica la participación en el proceso de las especies carbonosas generadas durante la reacción en la boca de poro o en la superficie externa.⁴²

Si realmente la reacción de isomerización sigue este mecanismo pseudo-molecular y tiene lugar en la superficie externa o en las bocas de poro de la ferrierita, la reducción del tamaño de cristal en estas zeolitas, especialmente en la dirección cristalográfica paralela a los canales de 10-MR, supondría una importante mejora tanto desde el punto de vista de actividad como de selectividad y, por tanto, de tiempo de vida del catalizador. Por este motivo, y en vista a los buenos resultados obtenidos en la reacción de oligomerización de 1-penteno con las nanoferrieritas sintetizadas, se decidió estudiar la mejor de esta serie (NFER(15)-120) en la isomerización de buteno. Adicionalmente, y con el objetivo de determinar la influencia de la presencia de coque en dicha zeolita y su posible implicación en el mecanismo de isomerización de cadena, así como de determinar los centros activos en esta reacción, se preparó un catalizador

a partir de la NFER(15)-120 de síntesis por calcinación parcial a 400 °C, NFER(15)-120-PC, procedimiento tras el cual parte de los compuestos orgánicos utilizados como ADEOs durante la síntesis del material siguen ocluidos en el interior de la estructura microporosa de la Ferrierita nanocristalina (ver sección 5.2). A modo comparativo se ha estudiado el comportamiento de la zeolita comercial CP914C, de la zeolita meso-microporosa MESOCP914C, y de la zeolita deslaminada ITQ-6. Este conjunto de materiales nos permitirá evaluar el efecto del tamaño de cristal, de la mesoporosidad intercristalina frente a la intracristalina, y la contribución de la superficie externa a la reacción de isomerización de buteno. Por otra parte, comparar el comportamiento catalítico de la NFER(15)-120 con el de la parcialmente calcinada a 400 °C, NFER(15)-120-PC, nos permitirá dilucidar el mecanismo de isomerización que prevalece y el papel que juega la presencia del coque en dicha reacción.

5.5.1. Resultados catalíticos

En este apartado se compara la actividad catalítica en el proceso de isomerización de 1-buteno de los catalizadores seleccionados, CP914C, MESOCP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-PC e ITQ-6. La reacción se ha llevado a cabo a 400 °C, presión atmosférica, a velocidades espaciales (WHSV) comprendidas entre 7.5 y 402 h⁻¹ y con una relación molar N₂/1-buteno de tres. Puesto que, en estas condiciones experimentales, la reacción de isomerización cis-trans de 1-buteno es mucho más rápida que la de isomerización de cadena, y se obtiene la distribución de equilibrio en cuanto el reactivo entra en contacto con el catalizador, los isómeros cis y trans no se consideran como productos a la hora de calcular la conversión.

La variación de conversión de 1-buteno con el tiempo de reacción (TOS) a una velocidad espacial de 15 h^{-1} se muestra en la Figura 5.24 A. Según los resultados representados en esta figura, los catalizadores se pueden clasificar en tres grupos diferenciados en función de su actividad catalítica. Los más activos son la ferrierita comercial, CP914C y la ferrierita jerárquica, MESOCP914C, obtenida a partir de la anterior, con conversiones iniciales próximas al 75 % que disminuyen ligeramente con TOS. La presencia de mesoporosidad intracristalina resulta en un aumento de la actividad catalítica, a pesar de que este catalizador tiene un menor número de centros ácidos Brönsted, probablemente gracias a una mayor accesibilidad a los mismos. Sin embargo, esta mayor accesibilidad no parece compensar la menor densidad de centros activos y ambos catalizadores presentan una velocidad de desactivación comparable a lo largo de las seis horas de reacción. Los catalizadores nanocristalinos NFER(15)-120 y NFER(15)-120-PC presentan una actividad intermedia, inferior a los basados en la ferrierita comercial. En el caso de la nanoferrierita parcialmente calcinada, esta menor actividad se podría explicar por su menor densidad de centros ácidos Brönsted. Sin embargo, las propiedades ácidas de la NFER(15)-120 son similares a las de la CP914C, por lo que en este caso la menor actividad solo podría estar relacionada con el menor tamaño de cristal de esta nanoferrierita y la reducción, tanto de la longitud efectiva de los canales como del efecto de confinamiento. Las consecuencias más directas del tamaño nanocristalino serán un mayor número de bocas de poro y una mayor facilidad de difusión de reactantes y productos desde el medio de reacción al interior de los cristales, pero también podría afectar a la posible extensión de reacciones bimoleculares y/o consecutivas, como se verá más adelante.

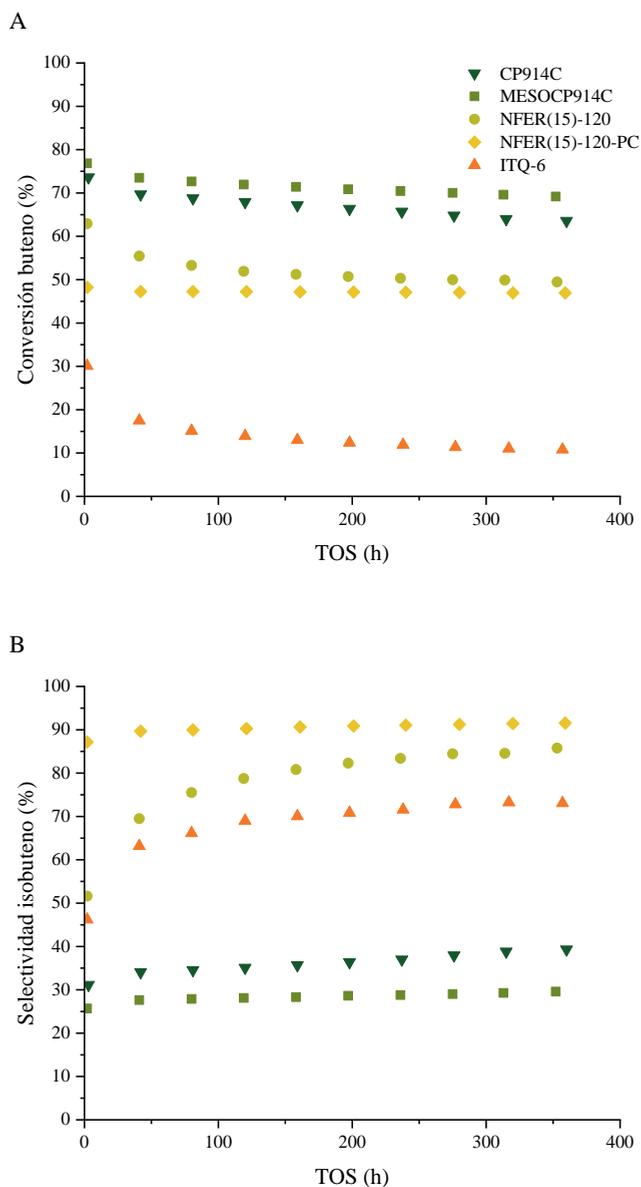


Figura 5.24 Variación de la conversión de buteno (A) y selectividad a isobuteno (B) con el tiempo de reacción para las zeolitas: CP914C, MESOCP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-PC y ITQ-6 a 400 °C WHSV=15 h⁻¹

Comparando las dos nanozeolitas, NFER(15)-120 y NFER(15)-120-PC, a pesar de que la primera presenta mayor actividad inicial (~64 %), la parcialmente calcinada mantiene un valor estable de conversión de ~50 % a lo largo de toda la reacción, valor en el que se estabiliza la NFER(15)-120 tras las seis horas de reacción.

Para estudiar hasta qué punto la microporosidad y el efecto de confinamiento contribuyen al comportamiento catalítico durante la isomerización del 1-buteno, las zeolitas ferrieritas se han comparado con un material FER deslaminado, la ITQ-6. Esta zeolita deslaminada, a pesar de contar con una superficie externa elevada, de 356 m²/g, presenta una menor conversión inicial, de alrededor del 30 %, que se estabiliza en valores del 10 %. La baja actividad y alta velocidad de desactivación observada podría atribuirse tanto a su reducido volumen de microporo como a la baja densidad de centros ácidos presentes en esta muestra ITQ-6.

El rendimiento a los diferentes productos principales obtenido con las zeolitas FER se compara en la Figura 5.25. El mayor rendimiento a isobuteno se obtiene con las dos nanoferrieritas. Llama la atención que la NFER(15)-120-PC da un rendimiento a isobuteno superior al 40 % molar, incluso a tiempos cortos, rendimiento que aumenta ligeramente con TOS hasta estabilizarse en un valor de ~43 %. Aunque algo inferior para la NFER(15)-120 durante las primeras horas de reacción, a tiempos mayores el rendimiento a isobuteno obtenido con este catalizador aumenta hasta alcanzar valores similares a los observados para la zeolita parcialmente calcinada. Las ferrieritas comerciales presentan rendimientos a isobuteno bastante inferiores a las nanoferrieritas y producen mayor cantidad de etileno, propeno, pentenos, hexenos y octenos, y parafinas (Figura 5.25), a

través de reacciones secundarias, principalmente de dimerización, craqueo y transferencia de hidrógeno, lo que revela un predominio del mecanismo bimolecular sobre el monomolecular.

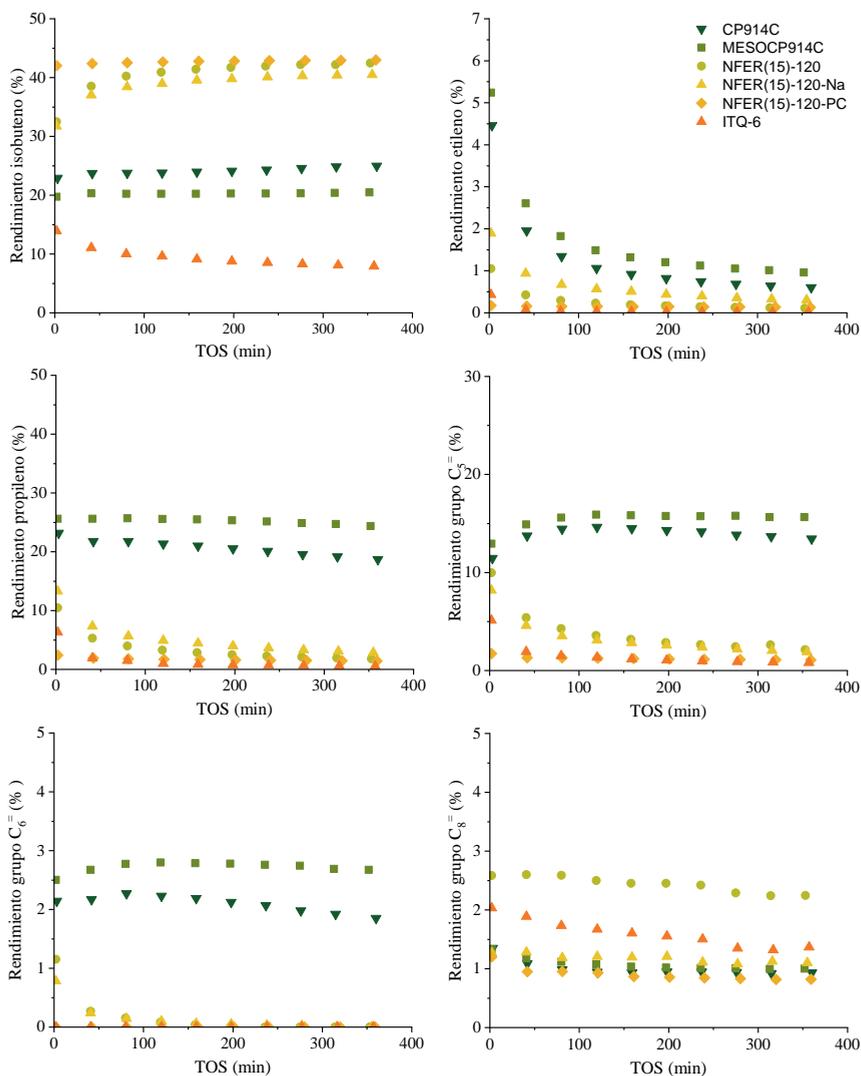


Figura 5.25 Rendimientos a los productos de isomerización de buteno con el tiempo de reacción para las zeolitas: CP914C, MESOCP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-PC y ITQ-6 a 400 °C WHSV=15 h⁻¹

Sin embargo, la formación de subproductos es mayor en el caso de la zeolita MESOCP914C que en el de la zeolita comercial sin modificar, hecho que se podría atribuir a una difusión más rápida de precursores de coque desde los microporos a la superficie de la zeolita debido a la presencia de mesoporosidad intracristalina en la zeolita modificada.

Si se compara la selectividad a isobuteno obtenida con los diferentes catalizadores a la velocidad espacial de 15 h^{-1} (Figura 5.24 B), el orden observado no coincide con el orden de actividad, y las nanoferrieritas son mucho más selectivas a la isoolefina que las zeolitas CP914C y MESOCP914C. Excepto para el catalizador NFER(15)-120-PC, todos los catalizadores presentan una selectividad a isobuteno igual o inferior al 50 % al inicio de la reacción, en ausencia de desactivación (Figura 5.24 B), y a tiempos de reacción mayores, a medida que los catalizadores se van desactivando, la selectividad al producto de isomerización aumenta. De hecho, la desactivación sufrida por la NFER(15)-120 viene acompañada de una mejora considerable en la selectividad a isobuteno, que con el tiempo parece que llegaría a alcanzar selectividades similares a las obtenidas con la parcialmente calcinada (NFER(15)-120-PC) que presenta una excelente selectividad a isobuteno desde el inicio de la reacción.

Este comportamiento de catalizadores zeolíticos de tipo FER en la isomerización de butenos lineales a isobuteno se ha descrito ampliamente en bibliografía, y se ha asociado a que a tiempos cortos el mecanismo bimolecular compite con el monomolecular, más selectivo a la formación de isobuteno, debido a la disponibilidad de mayor número de centros ácidos Brönsted y de espacio en el interior de la estructura microporosa.^{37, 42-45} A medida que avanza la reacción, parte de los centros se desactivan y se favorece el mecanismo monomolecular. También se ha documentado en

detalle que la presencia de depósitos carbonosos formados durante la reacción contribuye al proceso de isomerización, y se ha asociado el aumento en la selectividad a isobuteno al desactivarse la zeolita con que el coque bloquea preferentemente los canales de 8 MR y desactiva además algunos centros ácidos en los canales de 10 MR, tal y como evidenció el grupo de de Jong mediante el uso de STEM-EEL.⁴⁶ De hecho, a tiempos cortos la isomerización de buteno ocurre de manera selectiva en los canales de 10 MR mientras que en los canales de 8 MR tiene lugar la reacción de forma no selectiva causando la desactivación con el tiempo de reacción.³⁵ La presencia de coque reduce, por tanto, la probabilidad de que existan centros ácidos próximos, disminuyendo así la extensión de las reacciones bimoleculares de dimerización y bloquea los canales de 8 MR en los que la conversión de buteno tiene lugar de manera no selectiva. Esto está de acuerdo con los resultados de acidez mostrados en la sección 5.2, según los cuales la presencia del material orgánico disminuye la densidad de centros ácidos en el canal principal de 10 MR y bloquea los centros ácidos localizados en el canal de 8 MR. Por tanto, la presencia de residuos carbonosos en el interior de la estructura de la NFER(15)-120-PC, ocluidos preferentemente en los canales de 8 MR y en la caja FER, hace que se comporte como una zeolita pre-coquizada.

En cualquier caso, los catalizadores comparados en estas condiciones presentan niveles de actividad muy diferentes, y la selectividad a los distintos productos vendrá afectada por esta variación en el grado de conversión. Por tanto, para poder analizar la selectividad de los diferentes catalizadores en condiciones de iso-conversión se ha evaluado su actividad variando las velocidades espaciales entre 7.5 h^{-1} y 402 h^{-1} .

La Tabla 5.5 muestra de forma detallada la selectividad a los diferentes productos de reacción obtenida para las zeolitas CP914C, NFER(15)-120 e ITQ-6 a una conversión inicial cercana al 30 % (TOS=2 min). Lo que revelan estos resultados es que, para esta reacción de isomerización de cadena de butenos lineales, aumentar la superficie externa de la ferrierita no es garantía de una mayor selectividad a isobuteno. De hecho, la zeolita deslaminada ITQ-6, con una superficie externa de 356 m²/g y un reducido número de centros ácidos Brönsted, presenta una distribución de productos mucho más parecida a la de la zeolita comercial CP914C ($A_{\text{ext}}=27$ m²/g) que a la nanoferrierita ($A_{\text{ext}}=232$ m²/g), con selectividades a isobuteno del 46-47 % molar frente a un valor de 75.27 % obtenido con la NFER(15)-120. Como ya se comentó en el apartado 5.2. de caracterización de las distintas FER, el grado de deslaminación de la ITQ-6 no es completo y en los cristales formados por dos o más láminas podemos encontrar canales de 10MR. La longitud de estos canales coincidirá con las dimensiones del cristal, de ~500 nm. similar a la de la CP914C, y mucho mayor que la longitud de los poros 10 MR en la nanoferrierita. Por otra parte, la deslaminación aumenta la S_{ext} pero a costa de reducir la presencia de canales de 10 MR y el número de bocas de poro, que será muy inferior en la ITQ-6 que en la NFER(15)-120 e incluso que en la CP914C.

Tabla 5.5 Selectividad (%) a los diferentes productos de reacción a un nivel de conversión inicial del 30% para la CP914C, NFER(15)-120 y ITQ-6.

Condiciones de reacción: 400 °C y TOS=2 minutos

| CATALIZADOR | CP914C | NFER(15)-120 | ITQ-6 |
|-----------------------------------|---------------|---------------------|--------------|
| WHSV (h ⁻¹) | 89 | 89 | 15 |
| Conversión C ₄ (%) | 31.21 | 33.01 | 30.10 |
| Selectividad (%) | | | |
| Metano | 0.15 | 0.04 | 0.05 |
| Etano | 0.03 | 0.00 | 0.03 |
| Etileno | 2.22 | 0.69 | 1.44 |
| Propano | 1.01 | 0.24 | 0.78 |
| Propileno | 27.7 | 10.76 | 20.95 |
| Isobutano | 0.54 | 1.02 | 2.18 |
| n-Butano | 3.34 | 1.65 | 3.84 |
| Isobuteno | 47.11 | 75.27 | 46.20 |
| i-pentano | 0.00 | 0.00 | 0.52 |
| n-pentano | 0.05 | 0.08 | 0.00 |
| Grupo C ₅ ⁼ | 14.33 | 7.34 | 16.99 |
| Grupo C ₆ ^a | 1.34 | 0.21 | 0.00 |
| Grupo C ₇ ^a | 0.48 | 0.00 | 0.00 |
| Grupo C ₈ ^a | 2.23 | 2.69 | 6.74 |
| Grupo C ₉ ^a | 0.00 | 0.00 | 0.28 |

a) Suma de alcanos y alquenos

Lo que se puede concluir es que la selectividad a isobuteno viene determinada en gran medida por el tamaño de los cristales en la dirección paralela a los canales de 10 MR, es decir, por la longitud de los caminos difusionales y por el número de bocas de poro de 10 MR. Por tanto, a pesar de que la isomerización de butenos tiene lugar mediante los dos mecanismos, mono- y bimolecular, en presencia de todos los catalizadores FER frescos, la contribución de estas dos rutas será diferente dependiendo de las propiedades de los materiales. Según se puede deducir de los resultados recogidos en la Tabla 5.5, acortar la longitud de los poros de 10MR inhibe la formación de etileno, propileno, pentenos y n-butano mediante reacciones bimoleculares de dimerización/craqueo y de transferencia de hidrógeno, y favorece la isomerización de butenos mediante el mecanismo monomolecular

En la Tabla 5.6 se muestra la selectividad inicial (TOS=2 minutos) a los diferentes productos de reacción para las muestras CP914C, NFER(15)-120 y NFER(15)-120-PC a una conversión de 1-buteno próxima al 55 %. Tal y como se había mostrado para valores de conversión más bajos (Tabla 5.5), la selectividad a isobuteno obtenida con la nanoferrierita es muy superior a la obtenida con la ferrierita comercial (65.09 y 39.72 %, respectivamente). Estos valores son inferiores, en los dos casos, a los obtenidos a conversión inicial del 30 %, lo que confirma que a mayor conversión se favorece la ruta bimolecular. Por otra parte, el valor obtenido con el catalizador parcialmente calcinado (NFER(15)-120-PC) a un 55 % de conversión inicial es de 73.17 %, comparable al de la NFER(15)-120 a menor conversión. Es evidente que la presencia de residuos carbonosos en la NFER(15)-120-PC en el material fresco provoca una reducción de las reacciones secundarias indeseables tales como

dimerización/craqueo y de transferencia de hidrógeno, adicional a la inhibición asociada a las dimensiones nanométricas (~10 nm) de los cristales de las nanoferrieritas.

Este comportamiento sugiere que la isomerización de buteno sobre NFER(15)-120-PC se lleva a cabo preferentemente mediante un mecanismo monomolecular incluso desde el inicio de la reacción, confirmándose así que los centros ácidos Brønsted ubicados en el interior de los poros son responsables de la formación de octenos y de sus productos de craqueo, etileno, propeno, penteno y que la formación selectiva de isobuteno ocurre, preferentemente, en las bocas de poro de las nanoferrieritas.

Tabla 5.6 Selectividad (%) a los diferentes productos de reacción a un nivel de conversión inicial del 55 % para la CP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-Na y NFER(15)-120-PC. Condiciones de reacción: 400 °C y TOS=2 minutos

| CATALIZADOR | CP914C | NFER(15)-120 | NFER(15)-120-PC |
|-----------------------------------|---------------|---------------------|------------------------|
| WHSV (h ⁻¹) | 30 | 30 | 7.5 |
| Conversión C ₄ (%) | 56.43 | 56.09 | 53.94 |
| Selectividad (%) | | | |
| Metano | 0.24 | 0.07 | 0.06 |
| Etano | 0.06 | 0.00 | 0.00 |
| Etileno | 4.45 | 1.76 | 1.26 |
| Propano | 2.27 | 0.65 | 0.30 |
| Propileno | 30.28 | 15.89 | 11.40 |
| Isobutano | 0.91 | 1.40 | 1.56 |
| n-Butano | 3.18 | 2.21 | 1.48 |
| Isobuteno | 39.72 | 65.09 | 73.17 |
| i-pentano | 0.04 | 0.00 | 0.06 |
| n-pentano | 0.10 | 0.14 | 0.08 |
| Grupo C ₅ ⁼ | 14.41 | 9.97 | 7.66 |
| Grupo C ₆ ^a | 1.86 | 0.47 | 0.27 |
| Grupo C ₇ ^a | 0.71 | 0.24 | 0.17 |
| Grupo C ₈ ^a | 1.59 | 2.07 | 2.49 |
| Grupo C ₉ ^a | 0.16 | 0.05 | 0.04 |

a) Suma de alcanos y alquenos

Para examinar con mayor exactitud el papel que juega la presencia de coque en la reacción de isomerización de buteno y en la selectividad a los diferentes productos se han comparado los datos obtenidos con las muestras CP914C, NFER(15)-120 y NFER(15)-120-PC a conversiones alrededor del 10 % (Figura 5.26), condiciones en las cuales los productos observados serán, mayoritariamente productos de reacción primarios. Los resultados muestran claramente que en la zeolita comercial, con tamaño de cristal nanométrico, e incluso en la NFER(15)-120, se forman productos de dimerización/craqueo siguiendo la ruta bimolecular favorecida en el interior de la estructura microporosa. Sin embargo, esta ruta está mucho menos favorecida en la nanoferrierita parcialmente calcinada, material que mantiene las bocas de poro pero que tiene menor volumen de microporo accesible debido a la presencia de los residuos carbonosos.

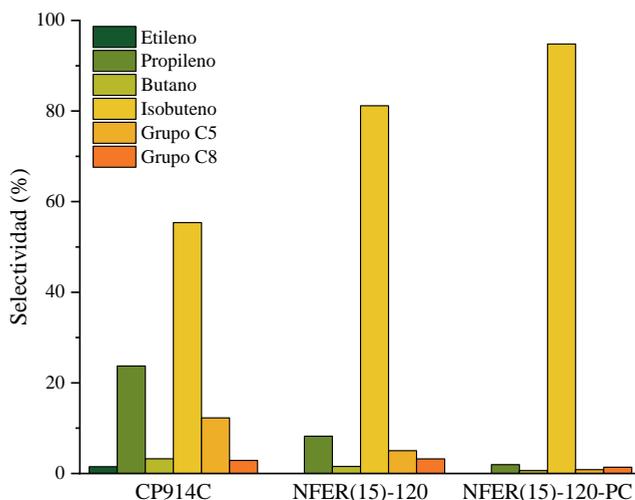


Figura 5.26 Selectividad (%) a los diferentes productos de reacción a un nivel de conversión inicial del 10 % para la CP914C, NFER(15)-120 y NFER(15)-120-PC. Condiciones de reacción: 400 °C y TOS=2 minutos

A modo de resumen, la Figura 5.27 compara la variación del rendimiento a isobuteno en función de la conversión y, por tanto, la variación de la selectividad a isobuteno para los distintos catalizadores con el máximo rendimiento que puede ser alcanzado en las condiciones de reacción a la conversión correspondiente, determinado por el equilibrio termodinámico, representado por una línea discontinua. Con el fin de mostrar también la evolución con el tiempo de reacción de los valores de rendimiento el punto inicial de la reacción se ha indicado con el símbolo relleno. Las curvas muestran claramente que las nanoferrieritas (NFER(15)-120 y NFER(15)-120-PC) exhiben una mayor selectividad a isobuteno en comparación al resto de catalizadores, especialmente en el intervalo de conversión del 40-60 %, intervalo de máxima selectividad posible a isobuteno según la termodinámica. De hecho, la selectividad obtenida con las nanoferrieritas en todo el rango de conversiones es muy próxima a la del equilibrio. También confirman la menor selectividad a isobuteno obtenida con la zeolita comercial CP914C y la MESOCP914C a cualquier nivel de conversión. La pérdida de selectividad a isobuteno observada para la MESOCP914C podría estar asociada a su menor volumen específico de microporo y, por tanto, a una pérdida del efecto confinamiento debido a la presencia de mesoporos con distribución de tamaño de poco definida, tal y como se mostró en las imágenes de SEM/TEM, lo que podría favorecer reacciones secundarias. Además, la mayor proporción de centros ácidos Lewis en la muestra MESOCP914C también podría pro un aumento de las reacciones bimoleculares de dimerización y oligomerización seguidas de reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno, disminuyendo así el rendimiento a isobuteno.⁴³

La evolución de las curvas también muestra la mayor velocidad de desactivación de estas dos zeolitas, un comportamiento que podría deberse a su mayor tamaño de cristal. Cristales más grandes implican mayor longitud de los caminos de difusión de los productos de isomerización, lo que junto con la elevada densidad de centros ácidos favorece que estos productos vuelvan a reaccionar formando oligómeros más voluminosos que no podrán salir del cristal, bloqueando los poros y/o actuando como precursores de coque.

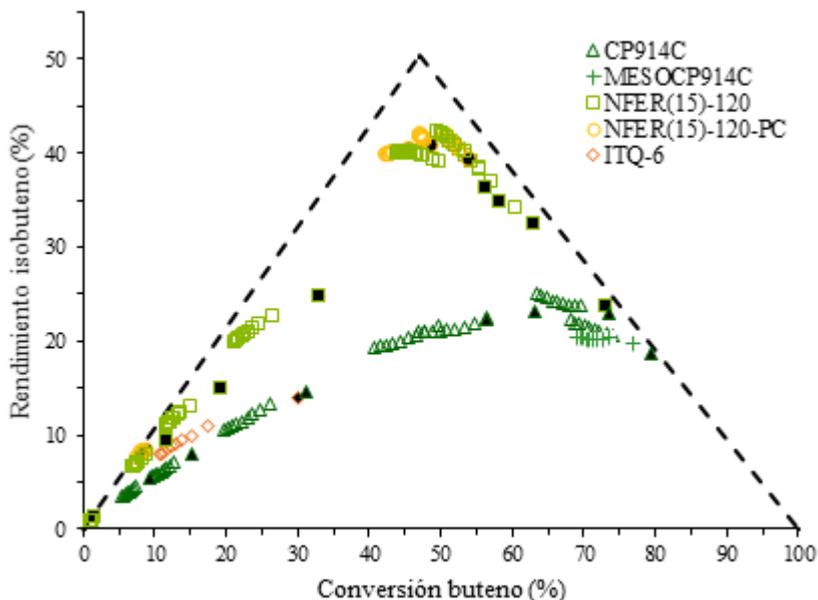


Figura 5.27 Comparación del rendimiento a isobuteno en función de la conversión de 1-buteno para las zeolitas: CP914C, MESOCP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-Na, NFER(15)-120-PC y ITQ-6 a 400 °C

Además de las diferencias en actividad y selectividad estudiadas anteriormente, la estabilidad del catalizador va a ser un aspecto importante en su viabilidad como catalizadores en la reacción de isomerización de 1-buteno. Para estudiar la estabilidad catalítica, las muestras CP914C, MESOCP914C, NFER(15)-120 y NFER(15)-120-PC se han probado para tiempos de reacción más largos (3000 minutos).

La evolución de la conversión de buteno y el rendimiento a isobuteno con el tiempo de reacción se muestra en la Figura 5.28. Se aprecia una desactivación severa del catalizador CP914C con una pérdida de conversión del 49 % tras 50 horas de reacción. La generación de mesoporos mediante tratamiento de desilización/desaluminización de la CP914C produce un ligero descenso en la velocidad de desactivación respecto a la muestra de partida. Por el contrario, las nanoferrieritas presentan una excelente estabilidad en estas condiciones. De especial mención es que la NFER(15)-120-PC no sufre prácticamente desactivación incluso tras 50 horas de reacción. También hay que resaltar que el rendimiento a isobuteno obtenido con las ferrieritas CP914C y MESOCP914C, aunque aumenta ligeramente al desactivarse los catalizadores, no alcanza en ningún momento los valores obtenidos con las nanoferrieritas, próximos al 45 %.

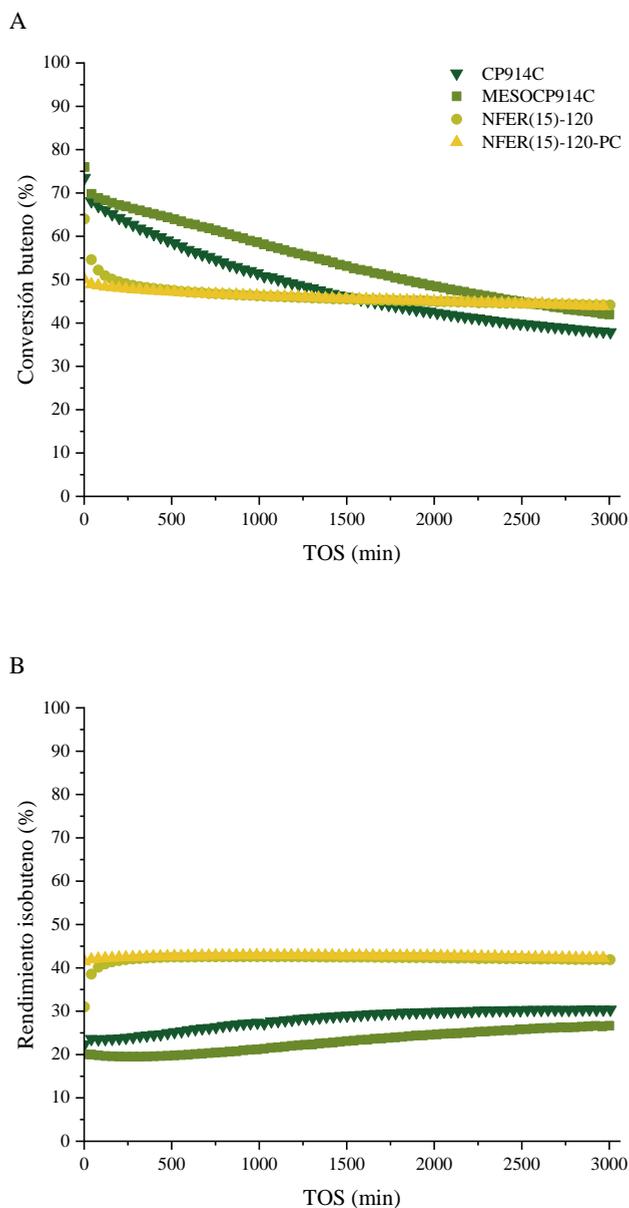


Figura 5.28 Variación de la conversión de buteno (A) y rendimiento a isobuteno (B) con el tiempo de reacción para las zeolitas: CP914C, MESOCP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-PC a 400 °C WHSV=15 h⁻¹

5.5.2. Análisis de los catalizadores después de reacción

Una vez finalizada la reacción, los catalizadores se caracterizaron mediante análisis elemental y análisis termogravimétrico (TG) con la finalidad de obtener información que nos permita entender mejor su comportamiento catalítico en la reacción de isomerización de buteno. En la Tabla 5.7 se presentan los valores de análisis elemental para los distintos materiales después de ser utilizados en reacción durante 360 min y 3000 minutos a una velocidad espacial de 15 h^{-1} y a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Se incluye también el dato para la nanoferrierita parcialmente calcinada, NFER(15)-120-PC, fresca. Como se muestra en la Tabla 5.7, los catalizadores CP914C y MESOCP914C presentan un contenido en carbono cercano al 8 % después de 360 minutos, siendo este valor solo ligeramente superior después de 3000 minutos de reacción. En comparación con estas, las nanoferrieritas NFER(15)-120 y NFER(15)-120-PC muestran una menor cantidad de coque tras las primeras 6 horas de reacción, pero los % de carbono retenido alcanzan valores próximos al 9.19 % y al 12.21 %, respectivamente, después de 3000 minutos de reacción. Estos resultados indican que la acumulación de residuos carbonosos es mucho más lenta en las nanoferrieritas que en las ferreritas CP914C y MESOCP914C. Lo mismo se puede deducir de los datos obtenidos por termogravimetría (ver Tabla 5.8).

Tabla 5.7 Análisis elemental de los catalizadores frescos y tras la reacción a 360min y 3000 min. Condiciones de reacción: 400 °C, WHSV=15 h⁻¹

| | Estado | TOS (min) | %N | %Coque | H/C ^{b)} |
|-----------------|--------|--------------|------|--------|-------------------|
| CP914C | D.R. | 360 | 0.09 | 8.07 | 1.73 |
| | D.R. | 3000 | 0.18 | 9.15 | 1.53 |
| MESOCP914C | D.R. | 360 | 0.09 | 7.70 | 1.82 |
| | D.R. | 3000 | 0.23 | 8.82 | 1.73 |
| NFER(15)-120 | D.R. | 360 | 0.00 | 4.90 | 2.37 |
| | D.R. | 3000 | 0.00 | 9.19 | 1.46 |
| NFER(15)-120-PC | F | - | 0.92 | 5.48 | 4.73 |
| | D.R. | 360 | 0.74 | 6.47 | 2.66 |
| | D.R. | 3000 | 0.43 | 12.21 | 1.26 |
| ITQ-6 | D.R. | 360 | 0.00 | 2.71 | 3.26 |

a) D.R.: catalizador después de reacción, F: catalizador fresco

b) Relación molar

Tabla 5.8 Cantidad de coque (% en peso) determinado por TG-DTG en los catalizadores después de la reacción de isomerización de 1-buteno. Condiciones de reacción: 400 °C, WHSV=15 h⁻¹

| | TOS (min) | Coque (%) |
|-----------------|--------------|--------------|
| CP914C | 360 | 7.30 |
| | 3000 | 7.96 |
| MESOCP914C | 360 | 7.31 |
| | 3000 | 8.47 |
| NFER(15)-120 | 360 | 2.64 |
| | 3000 | 8.13 |
| NFER(15)-120-PC | 360 | 6.18 |
| | 3000 | 10.95 |
| ITQ-6 | 360 | 1.02 |

5.6. Conclusiones

En este capítulo se ha sintetizado la zeolita ferrierita (FER) en su forma nanocristalina, empleando para ello como agentes directores de estructura la piperidina y un surfactante y modificando la temperatura de síntesis a 150 °C, 125 °C y 120 °C.

En primer lugar, se han descrito el uso de estos catalizadores en la reacción de oligomerización de penteno. Los resultados catalíticos demuestran que una densidad controlada de centros activos Brønsted así como una mayor accesibilidad de los mismos debido a la reducción del

tamaño de cristal permite alcanzar una elevada conversión de las olefinas así como una mayor estabilidad frente a la desactivación con el tiempo de reacción (TOS).

Al comparar el comportamiento catalítico de la NFER(15)-150 con un tamaño de cristal ~ 10 nm con la zeolita comercial y con la de referencia, a $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, se observa una mayor conversión inicial, conversión que se mantiene en valores superiores al 80 % tras las 6 horas de reacción con mayor selectividad de oligómeros en la fracción del diésel. Además, se observa como este aumento de actividad y de estabilidad se corresponde con una mayor proporción de centros ácidos Brønsted accesibles.

Además, se ha observado que una reducción en la temperatura de síntesis de la ferrierita de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ y $120 \text{ }^\circ\text{C}$ resulta en una disminución del tamaño de cristal y en una mayor proporción de cristales isotrópicos de 10 nm, cristales que presentan una mayor accesibilidad a los centros ácidos Brønsted. Cabe destacar que para apreciar diferencias entre estos catalizadores ha sido necesario trabajar a velocidades espaciales severas (50 h^{-1}) observándose un aumento de la conversión inicial de olefina y del tiempo de vida del catalizador al reducir la temperatura de síntesis, y favoreciendo la formación y difusión de oligómeros pertenecientes a la fracción de diésel.

Por tanto, se ha demostrado los beneficios obtenidos al emplear zeolitas FER nanocristalinas, en las que se ha reducido preferencialmente la longitud de los canales de 10 MR, en la reacción de oligomerización de 1-penteno en fase líquida para la obtención de combustibles sintéticos.

En segundo lugar, la zeolita nanoferrierita que resultó más activa en el proceso de oligomerización de penteno (NFER(15)-120) se evaluó en el proceso de isomerización de buteno, observándose mayor conversión y selectividad a isobuteno en comparación con la zeolita comercial CP914C, con la zeolita comercial jerarquizada y con la ITQ-6. De hecho, la selectividad obtenida con las nanoferrierita en todo el rango de conversiones es muy próxima a la del equilibrio.

La baja actividad y alta velocidad de desactivación observada con la zeolita ITQ-6 puede atribuirse tanto a su reducido número de bocas de poro como a su baja densidad de centros ácidos, ambos necesarios para la reacción de isomerización de 1-buteno.

La presencia de residuos carbonosos en el material de partida (NFER(15)-120-PC, zeolita calcinada parcialmente) resulta en una mayor contribución del mecanismo monomolecular frente al mecanismo bimolecular desde el inicio de la reacción, confirmándose así que los centros ácidos Brønsted ubicados en el interior de los poros son responsables de la formación de octenos y de productos de craqueo, como el etileno, propeno, penteno principalmente y que la formación selectiva de isobuteno ocurre, preferentemente, en las bocas de poro de las nanoferrieritas.

En lo que respecta a la estabilidad de las nanoferrieritas, los resultados obtenidos a tiempos más largos (3000 minutos) permitieron concluir que no sufre prácticamente desactivación y que se mantiene el rendimiento a isobuteno a lo largo de la reacción, tendencia que no siguen el resto de materiales.

Referencias

1. Pinar, A. B.; Gomez-Hortiguera, L.; Perez-Pariente, J., Cooperative Structure Directing Role of the Cage-Forming Tetramethylammonium Cation and the Bulkier Benzylmethylpyrrolidinium in the Synthesis of Zeolite Ferrierite. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (23), 5617-5626.
2. Brylewska, K.; Tarach, K. A.; Mozgawa, W.; Olejniczak, Z.; Filek, U.; Góra-Marek, K., Modification of ferrierite through post-synthesis treatments. Acidic and catalytic properties. *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1126*, 147-153.
3. Cheng, X.; Cacciaguerra, T.; Minoux, D.; Dath, J.-P.; Fajula, F.; Gérardin, C., Generation of parallelepiped-shaped mesopores and structure transformation in highly stable ferrierite zeolite crystals by framework desilication in NaOH solution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *260*, 132-145.
4. Pereira, M. M.; Vieira, A.; Pereira, E. B.; Santos, L. R. M. d.; Lam, Y. L., Propylene conversion in Ferrierite: Effect of mesoporous formation. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *548*, 89-95.
5. Bingre, R.; Louis, B.; Nguyen, P. An Overview on Zeolite Shaping Technology and Solutions to Overcome Diffusion Limitations *Catalysts* [Online], 2018.
6. van Well, W. J. M.; Cottin, X.; de Haan, J. W.; van Santen, R. A.; Smit, B., Effect of Chain Length on the Adsorption Behavior of n-Alkanes in Ferrierite. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (8), 1081-1083.

7. Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B.; Maesen, T. L. M.; Buglass, J. G., Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. *Nature* **1998**, *396* (6709), 353-356.
8. Chica, A. C., A.; Fornes, V.; Diaz, U., WO2000024673 A1. **2000**.
9. Corma, A.; Diaz, U.; Domine, M. E.; Fornés, V., AlITQ-6 and TiITQ-6: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (8), 1499-1501.
10. Bonilla, A.; Baudouin, D.; Pérez-Ramírez, J., Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. *Journal of Catalysis* **2009**, *265* (2), 170-180.
11. Verboekend, D.; Caicedo-Realpe, R.; Bonilla, A.; Santiago, M.; Pérez-Ramírez, J., Properties and Functions of Hierarchical Ferrierite Zeolites Obtained by Sequential Post-Synthesis Treatments. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (16), 4679-4689.
12. Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Moulijn, J. A.; Pérez, R.; x; rez, J., On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *69* (1), 29-34.
13. Lee, Y.; Park, M. B.; Kim, P. S.; Vicente, A.; Fernandez, C.; Nam, I.-S.; Hong, S. B., Synthesis and Catalytic Behavior of Ferrierite Zeolite Nanoneedles. *ACS Catalysis* **2013**, *3* (4), 617-621.
14. Chu, W.; Li, X.; Zhu, X.; Xie, S.; Guo, C.; Liu, S.; Chen, F.; Xu, L., Size-controlled synthesis of hierarchical ferrierite zeolite and its catalytic application in 1-butene skeletal isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *240*, 189-196.
15. Xue, T.; Liu, H.; Wang, Y. M., Synthesis of hierarchical ferrierite using piperidine and tetramethylammonium hydroxide as cooperative structure-directing agents. *RSC Advances* **2015**, *5* (16), 12131-12138.

16. Wuamprakhon, P.; Wattanakit, C.; Warakulwit, C.; Yutthalekha, T.; Wannapakdee, W.; Ittisanronnachai, S.; Limtrakul, J., Direct synthesis of hierarchical ferrierite nanosheet assemblies via an organosilane template approach and determination of their catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *219*, 1-9.
17. Chica, A.; Diaz, U.; Fornés, V.; Corma, A., Changing the hydroisomerization to hydrocracking ratio of long chain alkanes by varying the level of delamination in zeolitic (ITQ-6) materials. *Catalysis Today* **2009**, *147* (3), 179-185.
18. Marthala, V. R. R.; Hunger, M.; Kettner, F.; Krautscheid, H.; Chmelik, C.; Kärger, J.; Weitkamp, J., Solvothermal Synthesis and Characterization of Large-Crystal All-Silica, Aluminum-, and Boron-Containing Ferrierite Zeolites. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (10), 2521-2528.
19. Cundy, C. S.; Cox, P. A., The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *82* (1), 1-78.
20. Tosheva, L.; Valtchev, V. P., Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (10), 2494-2513.
21. Zholobenko, V. L.; Lukyanov, D. B.; Dwyer, J.; Smith, W. J., Ferrierite and SUZ-4 Zeolite: Characterization of Acid Sites. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (15), 2715-2721.
22. Trombetta, M.; Armaroli, T.; Gutiérrez Alejandro, A. d.; Ramirez Solis, J.; Busca, G., An FT-IR study of the internal and external surfaces of HZSM5 zeolite. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *192* (1), 125-136.
23. Khitev, Y. P.; Kolyagin, Y. G.; Ivanova, I. I.; Ponomareva, O. A.; Thibault-Starzyk, F.; Gilson, J. P.; Fernandez, C.; Fajula, F.,

Synthesis and catalytic properties of hierarchical micro/mesoporous materials based on FER zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, 146 (1-3), 201-207.

24. Datka, J.; Kawalek, M.; Góra-Marek, K., Acid properties of NaKH-ferrierites of various exchange degrees studied by IR spectroscopy. *Applied Catalysis A: General* **2003**, 243 (2), 293-299.

25. Cañizares, P.; Carrero, A.; Sánchez, P., Isomerization of n-butene over ferrierite zeolite modified by silicon tetrachloride treatment. *Applied Catalysis A: General* **2000**, 190 (1), 93-105.

26. Peixoto, D. P. B.; Cabral de Menezes, S. M.; Pais da Silva, M. I., Influence of different processes of dealumination on acid properties of an H-ferrierite zeolite. *Materials Letters* **2003**, 57 (24), 3933-3942.

27. Corma, A.; Martínez, C.; Dorskocil, E., Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for C₃=andC₅= oligomerization to high-quality liquid fuels. *Journal of Catalysis* **2013**, 300, 183-196.

28. Martínez, C.; Dorskocil, E. J.; Corma, A., Improved THETA-1 for Light Olefins Oligomerization to Diesel: Influence of Textural and Acidic Properties. *Topics in Catalysis* **2014**, 57 (6), 668-682.

29. Bertrand-Drira, C.; Cheng, X.-w.; Cacciaguerra, T.; Trens, P.; Melinte, G.; Ersen, O.; Minoux, D.; Finiels, A.; Fajula, F.; Gerardin, C., Mesoporous mordenites obtained by desilication: Mechanistic considerations and evaluation in catalytic oligomerization of pentene. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, 213, 142-149.

30. Martínez, C.; Corma, A., Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255 (13), 1558-1580.

31. Liu, W.; Hu, H.; Liu, Y.; Zhang, L.; Xia, C.; Wang, Q.; Ke, M., Distribution of Effective Ferrierite Active Sites for Skeletal Isomerization of n-Butene to Isobutene. *ChemistrySelect* **2019**, *4* (27), 7851-7857.
32. Van Daele, S.; Minoux, D.; Nesterenko, N.; Maury, S.; Coupard, V.; Valtchev, V.; Travert, A.; Gilson, J.-P., A highly selective FER-based catalyst to produce n-butenes from isobutanol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *284*, 119699.
33. Corma, A., Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chemical Reviews* **1995**, *95* (3), 559-614.
34. Guisnet, M.; Andy, P.; Boucheffa, Y.; Gnep, N. S.; Travers, C.; Benazzi, E., Selective isomerization of n-butenes into isobutene over aged H-ferrierite catalyst: Nature of the active species. *Catalysis Letters* **1998**, *50* (3-4), 159-164.
35. Domokos, L.; Lefferts, L.; Seshan, K.; Lercher, J. A., The importance of acid site locations for n-butene skeletal isomerization on ferrierite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *162* (1), 147-157.
36. Oyoung, C. L.; Pellet, R. J.; Casey, D. G.; Ugolini, J. R.; Sawicki, R. A., Skeletal Isomerization of 1-Butene on 10-Member Ring Zeolite Catalysts. *Journal of Catalysis* **1995**, *151* (2), 467-469.
37. Meriaudeau, P.; Bacaud, R.; Hung, L. N.; Vu, A. T., Isomerisation of butene in isobutene on ferrierite catalyst: A mono- or a bimolecular process? *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *110* (3), L177-L179.
38. van Donk, S.; Bus, E.; Broersma, A.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P., Probing the Accessible Sites for n-Butene Skeletal Isomerization over Aged and Selective H-Ferrierite with d3-Acetonitrile. *Journal of Catalysis* **2002**, *212* (1), 86-93.

39. Klerk, A. D. Zeolites as Catalysts for Fuels Refining after Indirect Liquefaction Processes *Molecules* [Online], 2018.
40. Houžvička, J.; Ponc, V., Skeletal Isomerization of Butene: On the Role of the Bimolecular Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36* (5), 1424-1430.
41. Lee, S.-H.; Shin, C.-H.; Hong, S. B., Investigations into the origin of the remarkable catalytic performance of aged H-ferrierite for the skeletal isomerization of 1-butene to isobutene. *Journal of Catalysis* **2004**, *223* (1), 200-211.
42. de Ménorval, B.; Ayrault, P.; Gnep, N. S.; Guisnet, M., Mechanism of n-butene skeletal isomerization over HFER zeolites: a new proposal. *Journal of Catalysis* **2005**, *230* (1), 38-51.
43. Wichterlová, B.; Žilková, N.; Uvarova, E.; Čejka, J.; Sarv, P.; Paganini, C.; Lercher, J. A., Effect of Brønsted and Lewis sites in ferrierites on skeletal isomerization of n-butenes. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *182* (2), 297-308.
44. van Donk, S.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P., Deactivation of solid acid catalysts for butene skeletal isomerisation: on the beneficial and harmful effects of carbonaceous deposits. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212* (1), 97-116.
45. Domokos, L.; Lefferts, L.; Seshan, K.; Lercher, J. A., Isomerization of Linear Butenes to iso-Butene over Medium Pore Zeolites: I. Kinetic Aspects of the Reaction over H-FER. *Journal of Catalysis* **2001**, *197* (1), 68-80.
46. van Donk, S.; de Groot, F. M. F.; Stéphan, O.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P., Monitoring the Location, Amount, and Nature of Carbonaceous Deposits on Aged Zeolite Ferrierite Crystals by Using STEM-EELS. *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9* (13), 3106-3111

Capítulo 6

Conclusiones

6.1. Conclusiones

En la presente tesis se ha conseguido aumentar la actividad y estabilidad catalítica en el proceso de oligomerización de penteno mediante el uso de zeolitas beta y ferrieritas nanocristalinas. Así mismo, se ha conseguido reducir la velocidad de desactivación y aumentar la selectividad a isobuteno en la reacción de isomerización de buteno mediante el empleo de nanoferrieritas.

A continuación, se presentan las conclusiones más importantes que se han extraído a partir de los resultados obtenidos:

Betas nanocristalinas como catalizadores para la oligomerización de olefinas:

1. Se ha conseguido sintetizar zeolitas Beta con tamaño de cristal pequeño, inferior a 20 nm, adecuadas para la obtención de combustibles líquidos sintéticos en el proceso de oligomerización de pentenos.
2. Los resultados demuestran que una densidad controlada de centros ácidos Brønsted combinado con un tamaño de cristal pequeño permite alcanzar una elevada conversión de pentenos así como una mayor estabilidad frente a la desactivación con el tiempo de reacción (TOS) en comparación con las zeolitas comerciales.
3. Las nanobetas sintetizadas con un tamaño de cristal reducido presentan también una mayor selectividad al diésel en comparación con los catalizadores beta de nanocristalinos disponibles comercialmente, no solo en los tiempos espaciales

más altos, sino también cuando se comparan con niveles de conversión similares.

4. Las zeolitas Beta nanocristalinas sintetizadas presentan una alta resistencia frente a la desactivación del catalizador con el tiempo de reacción, con una excelente regenerabilidad y reutilización.
5. Se ha demostrado que en el caso de betas nanocristalinas, disminuir las dimensiones de los cristales de 30-40 nm a 10-15 nm supone una mejora sustancial en el tiempo de vida del catalizador, y permite aumentar la velocidad espacial del proceso en un factor de 3.

Ferrieritas nanocristalinas como catalizadores para la oligomerización e isomerización de olefinas

1. Se ha demostrado los beneficios obtenidos al emplear zeolitas ferrieritas nanocristalinas (10 nm) frente a la zeolita comercial CP914C y una zeolita de referencia en el proceso de oligomerización de penteno en fase líquida para la obtención de combustibles sintéticos.
2. Los resultados catalíticos demuestran que controlando la densidad de centros ácidos Brønsted y reduciendo la longitud del cristal a valores de ~10 nm, preferentemente en la dirección de los canales de 10 MR, permite alcanzar una elevada conversión de olefina, así como una mayor estabilidad frente a la desactivación con el tiempo de reacción (TOS) en comparación con la zeolita comercial y de referencia.

3. La reducción de la temperatura de síntesis de 150 °C a 120 °C permite obtener nanoferrieritas con una mayor proporción de cristales inferiores a 10 nm lo que repercute en mayor estabilidad catalítica con el tiempo de reacción. Sin embargo, es necesario ir a velocidades espaciales severas (50 h^{-1}) para poder apreciar diferencias en las velocidades de desactivación entre las zeolitas sintetizadas a 150 °C, 125 °C y 120 °C.
4. La zeolita nanoferrierita más activa en el proceso de oligomerización de penteno (NFER(15)-120) se empleó en el proceso isomerización de buteno. Se ha demostrado que acortando la longitud de los poros en la dirección de los canales de 10 MR inhibe la formación subproductos mediante reacciones bimoleculares de dimerización/craqueo y de transferencia de hidrógeno, y favorece la isomerización de butenos a isobuteno mediante el mecanismo monomolecular.
5. Al comparar el comportamiento catalítico de la NFER(15)-120 con la zeolita comercial CP914C y con la zeolita comercial jerarquizada (MESOCP914C) se comprueba que las dos últimas son menos activas y selectivas en el proceso de isomerización de buteno. El hecho de que la zeolita NFER(15)-120 y la CP914C tengan una densidad de centros ácidos comparable permite afirmar que la mejora del comportamiento catalítico se debe a la reducción del tamaño de cristal. Sin embargo, la generación de mesoporosidad intracristalina en la CP914C, a pesar de aumentar de la actividad catalítica con respecto a la zeolita de partida, no afecta a su velocidad de desactivación, comparable a la CP914C de partida.

6. La baja actividad y alta velocidad de desactivación observada con la zeolita ITQ-6 puede atribuirse tanto a su reducido número de bocas de poro como a su baja densidad de centros ácidos, ambos necesarios para la reacción de isomerización de 1-buteno.
7. Por otro lado, la presencia de residuos carbonosos en la nanoferrita de partida (NFER(15)-120-PC, zeolita calcinada parcialmente) resulta en una mayor selectividad a isobuteno desde el inicio de reacción lo que se asocia con una mayor contribución del mecanismo monomolecular frente al mecanismo bimolecular.

Anexos

Anexo I. Índice de Figuras

Anexo II. Índice de Tablas

ANEXO I: Índice de Figuras

FIGURA.....Pág.

Capítulo 1. Introducción

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Demanda energética mundial 2000-2021. BP ¹ | 3 |
| Figura 1.2. Energía primaria 2019-2050. BP Energy Outlook ⁵ | 6 |
| Figura 1.3 Evolución y pronóstico en el abastecimiento de energía primaria. IEA Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector ² | 6 |
| Figura 1.4 Distribución de productos de FCC obtenida en ausencia de aditivo de ZSM-5 (gráfico superior) y en presencia de aditivo de ZSM-5 (gráfico inferior) ¹⁴ | 9 |
| Figura 1.5 Posibles rutas de obtención de olefinas a partir de biomasa celulósica ²¹ | 11 |
| Figura 1.6 Esquema del Proceso MOGD (Mobil olefin to gasoline and distillate) ³³ | 17 |
| Figura 1.7 Mecanismo ion carbenio seguido por oligomerización de olefinas en presencia de catalizadores ácidos ³⁵ | 34 |
| Figura 1.8 Mecanismo formación éster intermedio con el catalizador SPA ⁶⁵ | 35 |
| Figura 1.9 Compuesto derivados del isobuteno ⁷⁰ | 37 |
| Figura 1.10 Distribución de isómeros del 1-buteno en función de la temperatura en equilibrio termodinámico ⁷¹ | 38 |
| Figura 1.11 Esquema del Proceso CDTech ISOMPLUS ⁷⁷ | 40 |
| Figura 1.12 Mecanismo monomolecular de isomerización 1-buteno ⁹¹ ... | 48 |
| Figura 1.13 Mecanismo bimolecular de isomerización 1-buteno ⁹⁰ | 49 |

Figura 1.14 Mecanismo pseudomolecular de isomerización de 1-buteno⁹⁰
..... 50

Capítulo 3. Procedimiento experimental

Figura 3.1 Surfactante: Bromuro de hexadecilmetilpiperidinio 77
Figura 3.2 Haz de rayos X que incide entre dos centros de dispersión que emiten radiación dispersada en fase (constructiva) o que no están en fase (destruktiva)⁹⁹ 83
Figura 3.3 Interacción del haz de electrones con la muestra¹⁰¹ 86
Figura 3.4 Sistema de reacción oligomerización 1-penteno..... 99
Figura 3.5 Sistema de reacción isomerización 1-buteno..... 105

Capítulo 4. Betas nanocristalinas como catalizadores en el proceso de oligomerización de olefinas

Figura 4.1 a) Estructura tipo BEA en dirección [010] y b) vista transversal de los canales de la zeolita beta en dirección [001] y [001] 120
Figura 4.2 Agente director de estructura orgánico, ADEO-C4 usado en la síntesis de la zeolita nanobeta..... 123
Figura 4.3 Agente director de estructura orgánico, ADEO-C6, usado en la síntesis de la zeolita nanobeta..... 125
Figura 4.4 Espectro RMN MAS de sólidos ²⁷Al obtenidos para las nanobetas A) sin calcinar y B) calcinadas..... 128
Figura 4.5 Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras sin calcinar: a) Beta-15-OH, b) Beta-30-OH, c) Beta-15-F y d) Beta-30-F 129
Figura 4.6 Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras calcinadas: a) Beta-15-OH, b) Beta-30-OH, c) Beta-15-F, d) Beta-30-F y e) CP811..... 130

| | |
|--|-----|
| Figura 4.7 Imágenes de FE-SEM de las muestras: a) Beta-15-OH, b) Beta-30-OH, c) Beta-15-F, d) Beta-30-F y e) CP811 | 132 |
| Figura 4.8 Imágenes TEM de las muestras: a) Beta-15-OH, b) Beta-30-OH, c) Beta-15-F, d) Beta-30-F y e) CP811 | 133 |
| Figura 4.9 Espectros FTIR de transmisión en la región de estiramiento C-C de las diferentes zeolitas Beta de tamaño nanométrico después de la adsorción de piridina seguida de desorción a 150, 250 y 350 °C: a) Beta-15-OH, b) Beta-30-OH, c) Beta-15-F, d) Beta-30-F y e) CP811..... | 136 |
| Figura 4.10 Espectro de Trasmisión FTIR en la región O-H de las diferentes zeolitas: a) Beta-15-OH, b) Beta-15-F, c) Beta-30-OH, d) Beta-30-F..... | 138 |
| Figura 4.11 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas Beta-15-OH, Beta-30-OH, Beta-15-F, Beta-30-F y CP811 a 200°C, 40 bar y WHSV=8 h ⁻¹ | 141 |
| Figura 4.12 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas Beta-15-OH, Beta-30-OH, Beta-15-F, Beta-30-F y CP811 a 200°C, 40 bar y a WHSV=14 h ⁻¹ (A) y a WHSV=25 h ⁻¹ (B)..... | 142 |
| Figura 4.13 Selectividad a las distintas fracciones acumuladas en los líquidos durante las 3 primeras horas de reacción (TOS=0-3h) para las nanoBetas a WHSV = 8h ⁻¹ (A), 14 h ⁻¹ (B), 25 h ⁻¹ (C). T=200°C, P=40 bar | 145 |
| Figura 4.14 Distribución de productos en los líquidos recogidos durante las primeras 3 h de reacción obtenidos a partir de destilación simulada y comparado con el patrón de n-parafinas D2887 | 146 |
| Figura 4.15 Selectividad a las distintas fracciones acumuladas en los líquidos durante las 3 últimas horas de reacción (TOS=3-6 h) para las | |

| | |
|---|-----|
| nanoBetas a WHSV = 8 h ⁻¹ (A), 14 h ⁻¹ (B), 25 h ⁻¹ (C). T=200°C, P=40 bar | 149 |
| Figura 4.16 Perfiles TG (A) y DTG (B) de los catalizadores obtenidos después de la oligomerización de 1-penteno a WHSV= 25 h ⁻¹ , T = 200 °C y P = 40 bar | 155 |
| Figura 4.17 Fotografías de los catalizadores obtenidos después de la reacción de oligomerización de 1-penteno a WHSV= 25 h ⁻¹ , 200 °C y P = 40 bar | 156 |
| Figura 4.18 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas Beta-15-OH y Beta-15-F a WHSV=25 h ⁻¹ y WHSV=8 h ⁻¹ , respectivamente, fresca y regenerada..... | 158 |
| Figura 4.19 Selectividad a las distintas fracciones acumuladas en los líquidos durante las A) 3 primeras horas de reacción (TOS=0-3h) y B) las 3 últimas horas de reacción (TOS=3-6 h) para la Beta-15-OH y Beta-15-F fresca y regenerada | 159 |

Capítulo 5. Ferrieritas nanocristalinas como catalizadores para la oligomerización e isomerización de olefinas

| | |
|---|-----|
| Figura 5.1 Estructura tipo FER: a) vista desde la dirección [0 0 1], canal de 10 MR, b) vista desde la dirección [0 1 0], canal de 8 MR y c) cavidad FER vista desde la dirección [0 0 1] ¹ | 171 |
| Figura 5.2 Surfactante: Bromuro de hexadecilmetilpiperidinio | 175 |
| Figura 5.3 Representación de la zeolita deslaminada ITQ-6 con el detalle de una de sus láminas ¹⁷ | 176 |
| Figura 5.4 Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras: a) CP914C, b) RFER, c) NFER(15)-150, d) NFER(30)-150, e) NFER(15)-125, f) NFER(15)-120, g) NFER(15)-120-PC, h) MESOCP914C e i) ITQ-6 | 178 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.5 FESEM de las muestras: a) CP914C, b) MESOCP914C, c) RFER, d) ITQ-6..... | 182 |
| Figura 5.6 FESEM de las muestras: a) NFER(15)-150, b) NFER(30)-150, c) NFER(15)-125, d) NFER(15)-120, e) NFER(15)-120-PC..... | 183 |
| Figura 5.7 Imágenes TEM de las muestras: a) CP914C, b) MESOCP914C, c) RFER, d) ITQ-6..... | 184 |
| Figura 5.8 Imágenes TEM de las muestras: a) NFER(15)-150, b) NFER(30)-150, c) NFER(15)-125, d) NFER(15)-120, e) NFER(15)-120-PC..... | 185 |
| Figura 5.9 Imagen HRTEM de NFER(15)-150..... | 186 |
| Figura 5.10 Imágenes HRTEM de a) y b) NFER(15)-150 y c) y d) NFER(15)-120..... | 186 |
| Figura 5.11 Espectro ^{27}Al -RMN de las muestras: a) CP914C, b) MESO-CP914C, c) RFER y d) ITQ-6..... | 188 |
| Figura 5.12 Espectro ^{27}Al -RMN de las muestras: a) NFER(30)-150, b) NFER(15)-150, c) NFER(15)-125, d) NFER(15)-120, e) NFER(15)-120-PC..... | 189 |
| Figura 5.13 Espectros FT-IR en la región de los hidroxilos para las muestras: a) CP914C, b) MESOCP914C, c) RFER y d) ITQ-6, tras el pretratamiento a 400 °C a vacío (línea continua), tras la adsorción de piridina y su desorción a 150 °C (línea azul) y espectro diferencia (línea discontinua)..... | 190 |
| Figura 5.14 Espectros FT-IR en la región de los hidroxilos para las muestras: a) NFER(30)-150, b) NFER(15)-150, c) NFER(15)-125, d) NFER(15)-120 y e) NFER(15)-120-PC tras el pretratamiento a 400 °C a vacío (línea continua), tras la desorción de piridina a 150 °C (línea azul) y espectro diferencia (línea discontinua)..... | 191 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.15 Análisis termogravimétrico de la muestra NFER(15)-120-PC | 198 |
| Figura 5.16 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas CP914C, RFER y NFER(15)-150 a 200 °C, 40 bar y WHSV=8 h ⁻¹ | 201 |
| Figura 5.17 Selectividad a las distintas fracciones presentes en los líquidos para tiempos de reacción (TOS) de 0 a 3 h (A) y de 3 a 6 h (B) para los catalizadores CP914C, RFER, NFER(15)-150 a 200°C, 40 bar y WHSV=8 h ⁻¹ | 203 |
| Figura 5.18 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas NFER(30)-150 y NFER(15)-150 a 200 °C, 40 bar y WHSV=8 h ⁻¹ | 204 |
| Figura 5.19 Selectividad a las distintas fracciones presentes en los líquidos para tiempos de reacción (TOS) de 0 a 3 h (A) y de 3 a 6 h (B) para los catalizadores NFER(30)-150 y NFER(15)-150 a 200 °C, 40 bar y WHSV=8 h ⁻¹ | 205 |
| Figura 5.20 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas NFER(15)-150, NFER(15)-125, NFER(15)-120 a 200 °C, 40 bar y WHSV=8 h ⁻¹ | 207 |
| Figura 5.21 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) en las zeolitas NFER(15)-150, NFER(15)-125, NFER(15)-120 a 200 °C, 40 bar y WHSV=50 h ⁻¹ | 208 |
| Figura 5.22 Selectividad a las distintas fracciones presentes en los líquidos para tiempos de reacción (TOS) de 0 a 3 h (A) y de 3 a 6 h (B) para los catalizadores NFER(15)-150, NFER(15)-125 y NFER(15)-125 a 200 °C, a 40 bar y a WHSV=50 h ⁻¹ | 209 |

Figura 5.23 Evolución de la conversión de penteno con el tiempo de reacción (T.O.S) de la NFER(15)-120 a 200 °C, 40 bar y WHSV=3.3 h⁻¹ 210

Figura 5.24 Variación de la conversión de buteno (A) y selectividad a isobuteno (B) con el tiempo de reacción para las zeolitas: CP914C, MESOCP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-PC y ITQ-6 a 400 °C WHSV=15 h⁻¹ 215

Figura 5.25 Rendimientos a los productos de isomerización de buteno con el tiempo de reacción para las zeolitas: CP914C, MESOCP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-PC y ITQ-6 a 400 °C WHSV=15 h⁻¹.. 218

Figura 5.26 Selectividad (%) a los diferentes productos de reacción a un nivel de conversión inicial del 10 % para la CP914C, NFER(15)-120 y NFER(15)-120-PC. Condiciones de reacción: 400 °C y TOS=2 minutos 226

Figura 5.27 Comparación del rendimiento a isobuteno en función de la conversión de 1-buteno para las zeolitas: CP914C, MESOCP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-Na, NFER(15)-120-PC y ITQ-6 a 400 °C 228

Figura 5.28 Variación de la conversión de buteno (A) y rendimiento a isobuteno (B) con el tiempo de reacción para las zeolitas: CP914C, MESOCP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-PC a 400 °C WHSV=15 h⁻¹ 230

ANEXO II: Índice de Tablas

| | |
|------------|------|
| TABLA..... | Pág. |
|------------|------|

Capítulo 1. Introducción

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1 Procesos industriales para la producción de combustibles líquidos mediante la oligomerización de olefinas ligeras ²⁵⁻²⁷ | 14 |
| Tabla 1.2 Dimensiones y características de zeolitas estudiadas para el proceso de oligomerización de olefinas ligeras | 26 |

Capítulo 3. Procedimiento experimental

| | |
|---|-----|
| Tabla 3.1 Fracciones dentro de los líquidos | 104 |
|---|-----|

Capítulo 4. Betas nanocristalinas como catalizadores en el proceso de oligomerización de olefinas

| | |
|---|-----|
| Tabla 4.1 Diagrama de fases obtenidos usando ADEO-C4 como ADEO en medio alcalino, a 150 °C y t=10 días..... | 124 |
| Tabla 4.2 Diagrama de fases obtenidos usando ADEO-C6 como ADEO en medio alcalino, a 150 °C y t=10 días..... | 125 |
| Tabla 4.3 Diagrama de fases obtenidos usando ADEO-C4 y ADEO-C6 como ADEO en medio fluoruro, a 150 °C y t=10 días..... | 126 |
| Tabla 4.4. Análisis químico de las muestras nanoBetas sintetizadas y zeolita comercial CP811..... | 127 |
| Tabla 4.5 Propiedades texturales de las nanobetas sintetizadas y de la zeolita comercial CP811..... | 134 |
| Tabla 4.6 Propiedades ácidas de las muestras, medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de piridina..... | 137 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 4.7 Análisis elemental de los catalizadores después de 6 horas de reacción a 25 h^{-1} , $T= 200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P= 40 \text{ bar}$ | 152 |
| Tabla 4.8 Cantidad de coque (% en peso) y distribución de coque en coque blando o “soft coke” (oligómeros adsorbidos, quemados a una temperatura de alrededor de $280 \text{ }^\circ\text{C}$) y coque duro o “hard coke” (quemado a temperaturas superiores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$) determinado por TG-DTG para los catalizadores beta después de reacción de oligomerización de 1-penteno a $\text{WHSV}=25 \text{ h}^{-1}$, $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 40 \text{ bar}$ | 153 |

Capítulo 5. Ferrieritas nanocristalinas como catalizadores para la oligomerización e isomerización de olefinas

| | |
|---|-----|
| Tabla 5.1 Composición química y propiedades texturales de las muestras | 180 |
| Tabla 5.2 Propiedades ácidas de las muestras tipo FER, medidas a partir de FT-IR por adsorción/desorción de piridina | 195 |
| Tabla 5.3 Acidez Brønsted superficial de las muestras tipo FER, medidas mediante espectroscopía FT-IR combinada con adsorción/desorción de 2,6-diterbutilpiridina | 197 |
| Tabla 5.4 Análisis químico de la muestra NFER(15)-120PC..... | 199 |
| Tabla 5.5 Selectividad (%) a los diferentes productos de reacción a un nivel de conversión inicial del 30% para la CP914C, NFER(15)-120 y ITQ-6. Condiciones de reacción: $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{TOS}=2 \text{ minutos}$ | 222 |
| Tabla 5.6 Selectividad (%) a los diferentes productos de reacción a un nivel de conversión inicial del 55 % para la CP914C, NFER(15)-120, NFER(15)-120-Na y NFER(15)-120-PC. Condiciones de reacción: $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{TOS}=2 \text{ minutos}$ | 225 |

Tabla 5.7 Análisis elemental de los catalizadores frescos y tras la reacción a 360min y 3000 min. Condiciones de reacción: 400 °C, WHSV=15 h⁻¹ 232

Tabla 5.8 Cantidad de coque (% en peso) determinado por TG-DTG en los catalizadores después de la reacción de isomerización de 1-buteno. Condiciones de reacción: 400 °C, WHSV=15 h⁻¹ 233

