



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Diseño de catalizadores bifuncionales óxido-zeolita para la
conversión selectiva de syngas a aromáticos BTEX

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Canales Martínez, Pablo

Tutor/a: Palomares Gimeno, Antonio Eduardo

Cotutor/a externo: Martinez Feliu, Agustin

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

ÍNDICE

1.	RESUMEN	5
2.	INTRODUCCIÓN.....	6
2.1.	Problemática ambiental y contexto energético mundial	6
2.2.	Productos de la conversión catalítica de syngas	9
2.3.	Rutas catalíticas para la conversión directa de syngas a aromáticos	11
2.3.1.	Ruta vía intermedios de reacción olefínicos.....	12
2.3.2.	Ruta vía intermedios de reacción oxigenados	13
2.4.	Catalizadores bifuncionales OX-ZEO para la síntesis de aromáticos por la vía oxigenados.....	14
2.4.1.	Componentes óxidos en catalizadores bifuncionales OX-ZEO para la reacción STA 14	
2.4.2.	Componente zeolítico en catalizadores bifuncionales OX-ZEO para la reacción STA 15	
2.5.	Formas de integración de los componentes en los catalizadores bifuncionales OX-ZEO para la reacción STA	18
2.6.	Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).....	20
3.	OBJETIVOS.....	21
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
4.1.	Métodos de síntesis del catalizador Zn-ZrO ₂ y tratamientos post-síntesis sobre zeolitas 22	
4.1.1.	Síntesis de óxido Zn-ZrO ₂ de elevada superficie específica.....	22
4.1.2.	Pasivación de la acidez externa de la zeolita.....	22
4.1.3.	Incorporación de Mg sobre la zeolita	23
4.2.	Preparación de los catalizadores bifuncionales.....	23
4.3.	Técnicas de caracterización físico-química	24
4.3.1.	Análisis químico por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	24
4.3.2.	Difracción de rayos X en polvo (DRX).....	24
4.3.3.	Adsorción de nitrógeno	25
4.3.4.	Adsorción de Ar.....	26
4.3.5.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ²⁷ Al (²⁷ Al MAS NMR).....	26
4.3.6.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	27
4.3.7.	Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	28
4.3.7.1.	Espectroscopia infrarroja de transmisión con adsorción de piridina (FTIR-Py).....	28
4.3.7.2.	Espectroscopia infrarroja de transmisión con adsorción de di-tert-butil-piridina (FTIR-DTBPY).....	29
4.4.	Ensayos catalíticos.....	29
4.4.1.	Sistema de reacción	29

4.4.2.	Procedimiento experimental de los ensayos catalíticos.....	31
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
5.1.	Caracterización físico-química de los materiales	34
5.1.1.	Óxido Zn-ZrO ₂	34
5.1.2.	Zeolita ZSM-5	35
5.2.	Resultados catalíticos.....	45
5.2.1.	Influencia del número de ciclos de sililación	47
5.2.2.	Efecto de la incorporación de Mg	49
6.	CONCLUSIONES.....	52
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Consumo mundial de energía según las fuentes de origen desde 1965 a 2021 [3].....	6
Figura 2: Emisiones anuales de CO ₂ por el uso de recursos fósiles y crecimiento demográfico [4].	7
Figura 3: Comparativa de la temperatura y emisiones de CO ₂ con la época preindustrial [4].....	7
Figura 4: Histórico de la temperatura media global y de la concentración de CO ₂ en la atmósfera [7].	8
Figura 5: Procesos para la obtención de syngas renovable [11].....	9
Figura 6: Producción de syngas renovable desde diferentes fuentes y conversión a combustibles y productos químicos sostenibles [41].	9
Figura 7: Productos de valor añadido obtenidos a partir de syngas [11].....	10
Figura 8: Rutas catalíticas para la conversión directa de syngas a aromáticos [10].....	12
Figura 9: Ruta catalítica para la conversión directa de syngas a aromáticos vía olefinas [19]. ..	12
Figura 10: Estructura de la zeolita H-ZSM-5 [34]	16
Figura 11: Ciclo catalítico dual olefina (izquierda) y aromático (derecha) para la transformación de metanol a hidrocarburos en zeolita H-ZSM-5 [34]	17
Figura 12: Esquema de reacción de la sililación entre el TEOS y los grupos hidroxilo superficiales de una H-ZSM-5 [44].	18
Figura 13: Integración de componentes en catalizadores bifuncionales OX-ZEO: (a) doble lecho, (b) mezcla física de pellets independientes y (c) molienda[40].	19
Figura 14: Esquema de migración de especies de H favorecido por el efecto de proximidad entre la zeolita y el óxido Zn-ZrO ₂ [21].	20
Figura 15: Sistema de reacción empleado en la conversión de syngas a aromáticos.	30
Figura 16: DRX del óxido Zn-ZrO ₂	34
Figura 17: Difractogramas de rayos X de la zeolita comercial de partida (Z80) y tras los diferentes ciclos de sililación.	35
Figura 18: Difractogramas de rayos X para las zeolitas modificadas con Mg.	36
Figura 19: Isotermas de adsorción de Ar (a) y distribuciones de diámetro de microporo (b) para las zeolitas Z80 y 3Mg/Z80(s)-SiI3. La gráfica insertada en (a) es una ampliación de las isotermas en la zona de bajas presiones relativas correspondiente al rango de los microporos.	38
Figura 20: Espectros de ²⁷ Al MAS NMR normalizados a la señal de Al tetraédrico.	39
Figura 21: Espectros de IR (400°C/vacío) normalizados a peso de muestra.	40
Figura 22: Espectros de FTIR-piridina a una temperatura de desorción de 250°C (normalizados a peso de muestra). BAS: centros ácidos Brønsted; LAS: centros ácidos Lewis.	41
Figura 23: Espectro IR-DTBpy a 150°C normalizado a peso de muestra para las zeolitas Z80 y las sometidas a 1, 3 y 5 ciclos de sililación. Los valores mostrados a la derecha de la figura representan los % de BAS externos pasivados tras los diferentes ciclos de sililación relativos a la zeolita Z80.	43
Figura 24: Espectros Mg 1s de todas las zeolitas impregnadas con Mg.	44
Figura 25: Variación de la relación atómica Mg/Si en superficie (XPS) en función del contenido en Mg.	45
Figura 26: Conversión de CO en función del TOS para los catalizadores bifuncionales de la serie de zeolitas sometidas a distintos ciclos de sililación (a) y la de zeolitas con diferentes contenidos en Mg (b). A efectos comparativos, en la gráfica (a) se han incluido también los resultados para el óxido Zn-ZrO ₂ sin zeolita.	46
Figura 27: Correlación entre la selectividad a aromáticos y la densidad de centros ácidos Brønsted totales para la serie de zeolitas con distinto contenido en Mg, incluyendo la zeolita sililada sin Mg.	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Resultados de análisis químico por ICP-OES de las zeolitas.....	37
Tabla 2: Propiedades texturales zeolitas.....	38
Tabla 3: Acidez Brønsted y Lewis de las zeolitas determinada por FTIR-Py a 250°C.....	42
Tabla 4: Porcentajes en peso determinados por XPS.	44
Tabla 5: Conversión, selectividades globales y distribución de productos en la fracción hidrocarburos. La fracción C5+ corresponde a hidrocarburos alifáticos con 5 o más átomos de carbono.....	47
Tabla 6: Distribución de productos en la fracción aromáticos (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, X = xilenos, PX = para-xileno).....	47
Tabla 7: Distribución de producto en la fracción de HC's.....	49
Tabla 8: Distribución en peso en la fracción aromáticos (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, X = xilenos, PX = para-xileno).....	49

1. RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos, en particular la fracción BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), y especialmente el para-xileno, son fundamentales en la industria química para la fabricación de diversos productos de alto valor añadido como plásticos, detergentes, pesticidas y disolventes, entre otros. La principal fuente de obtención de estos hidrocarburos es el petróleo, a través del reformado de nafta o del craqueo catalítico de hidrocarburos, lo cual genera grandes emisiones de CO₂ a la atmósfera. Por lo tanto, es crucial desarrollar procesos catalíticos alternativos y sostenibles que permitan obtenerlos a partir de materias primas renovables. En este contexto, la síntesis directa de aromáticos a partir de gas de síntesis (CO+H₂) obtenido a partir de biomasa o CO₂ se presenta como una de las opciones más prometedoras.

En este Trabajo de Fin de Máster (TFM) se optimizó y estudió el uso de catalizadores bifuncionales basados en el concepto OX-ZEO (óxido-zeolita) en el proceso de conversión directa de gas de síntesis, comúnmente denominado syngas, a aromáticos (proceso conocido como STA, del inglés *syngas-to-aromatics*). En particular, los catalizadores OX-ZEO estudiados en este TFM están compuestos por un óxido de circonio dopado con zinc acoplado mediante mezcla física a una zeolita H-ZSM-5, la cual es ampliamente utilizada en este contexto debido a su excelente capacidad de aromatización, tanto a partir de olefinas como de compuestos oxigenados como metanol o dimetiléter (DME).

El trabajo se centró principalmente en estudiar el efecto de diferentes modificaciones de la zeolita dirigidas a aumentar la selectividad a la fracción de aromáticos ligeros BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), y en especial al isómero para-xileno (PX), por ser los de mayor interés industrial. Para ello, los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisico-químicas (ICP, DRX, adsorción de N₂, adsorción de Ar, ²⁷Al MAS NMR, XPS, FTIR, FTIR-Py, FTIR-DTBPY) y se evaluaron en la reacción STA en condiciones de relevancia industrial. Los resultados obtenidos mostraron, por una parte, que la pasivación efectiva de los centros ácidos en la superficie externa de la zeolita mediante la aplicación de un número óptimo de ciclos de sililación es esencial para obtener una elevada selectividad a BTEX. Por otra parte, la incorporación de una cantidad óptima de MgO en la zeolita previamente sililada resultó fundamental para mejorar la selectividad a para-xileno como consecuencia de una ligera disminución del diámetro medio de los microporos por especies de Mg presentes en el interior de los mismos.

Palabras clave: Syngas, aromáticos, BTEX, para-xileno, ZSM-5.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Problemática ambiental y contexto energético mundial

En las últimas décadas, el desarrollo económico global y el crecimiento demográfico han llevado a un aumento exponencial del consumo de energía. La generación de esta energía depende principalmente de recursos fósiles como petróleo, carbón y gas natural (Figura 1), que son fuentes tradicionales utilizadas no sólo para producir combustibles líquidos como gasolina, diésel y combustible de aviación, sino también materias primas para la industria petroquímica como olefinas y aromáticos [1,2].

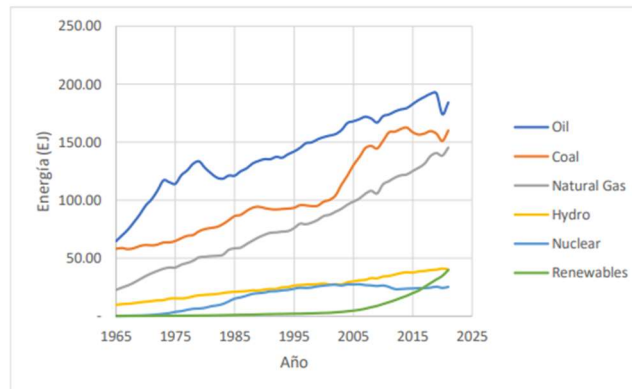


Figura 1: Consumo mundial de energía según las fuentes de origen desde 1965 a 2021 [3].

El agotamiento de los recursos fósiles por parte de diferentes sectores económicos tiene importantes impactos ambientales, como la emisión a la atmósfera de distintos tipos de contaminantes y gases de efecto invernadero, especialmente dióxido de carbono (CO_2), cuyas emisiones anuales han crecido exponencialmente durante el último siglo (Figura 2). Este gas tiene la función de atrapar la radiación infrarroja en concentraciones suficientes para mantener el equilibrio de temperatura de la Tierra. Sin embargo, un aumento en su concentración potencia el efecto invernadero, provocando el calentamiento global del planeta y por ende el cambio climático, fenómeno que se ha confirmado a través de diferentes eventos extremos como olas de calor y olas de frío, sequías severas y lluvias intensas, entre otros [5,6].

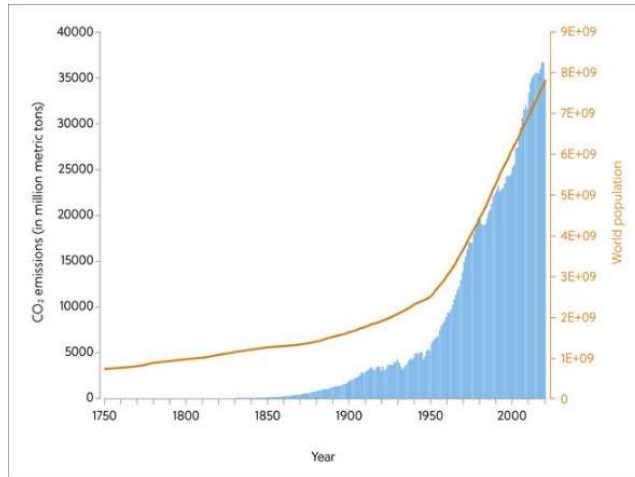


Figura 2: Emisiones anuales de CO₂ por el uso de recursos fósiles y crecimiento demográfico [4].

Como se observa en la Figura 3 y Figura 4, en la época preindustrial (hace unos 100 años), la concentración media de este gas en la atmósfera era de unas 290 ppm, mientras que en 2021 alcanzó las 417 ppm. Se estima que la temperatura media global aumentará aproximadamente 1.5°C para el año 2050, lo que demuestra una fuerte correlación entre las dos variables [7]. De hecho, el aumento de la concentración de dióxido de carbono está directamente relacionado con la temperatura media de la Tierra, como se muestra en la Figura 4.

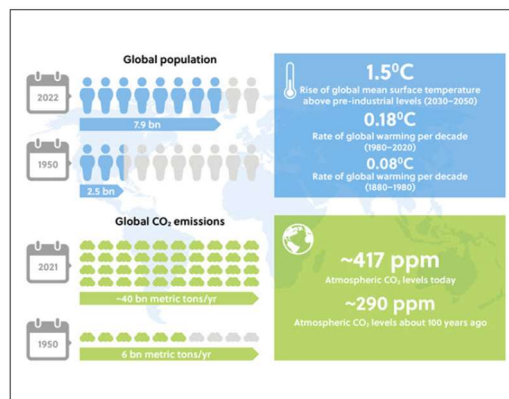


Figura 3: Comparativa de la temperatura y emisiones de CO₂ con la época preindustrial [4].

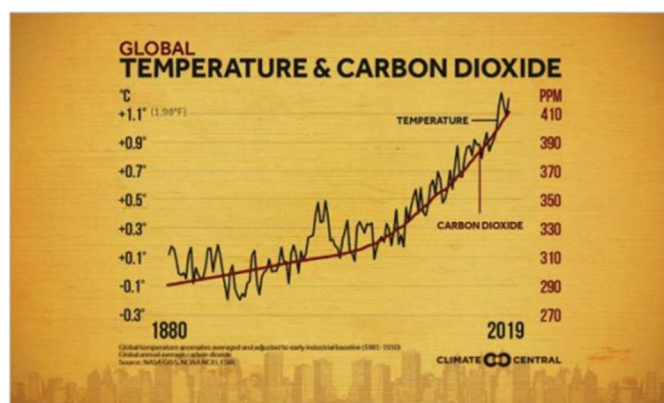


Figura 4: Histórico de la temperatura media global y de la concentración de CO₂ en la atmósfera [7].

A nivel internacional se toman medidas para evitar y corregir las causas y efectos del calentamiento global. Uno de los acuerdos más importantes es el Acuerdo de París firmado el 12 de diciembre de 2015 [8], que establece medidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero con el fin de limitar el aumento de las temperaturas medias mundiales a 2 °C con respecto a los niveles preindustriales, impulsando incluso esfuerzos para evitar las emisiones de gases de efecto invernadero.

A nivel europeo, la Comisión Europea presentó el 11 de diciembre de 2019 el Pacto Verde Europeo el cual recoge, entre otras medidas, que se reduzcan en un 55% las emisiones de gases de efecto invernadero de aquí a 2030 y que se alcance la neutralidad climática en 2050 [47]. En este contexto, es necesaria una transición energética para descarbonizar la economía y promover pasar de fuentes fósiles a fuentes renovables de materias primas de las que se puedan obtener los mismos productos, evitando la dependencia del uso de recursos fósiles.

Una de las rutas más prometedoras y tecnológicamente avanzadas para convertir materias primas renovables tanto en productos intermedios de interés para la industria petroquímica como para la generación de combustibles sostenibles es la ruta que implica el uso de gas de síntesis. El gas de síntesis o syngas es una mezcla de H₂ y CO, siendo una plataforma flexible para la obtención de combustibles y productos químicos sintéticos de valor añadido a través de diferentes procesos actualmente maduros en la industria, como la síntesis de Fischer-Tropsch y la síntesis de metanol [1,9]. Si bien el gas de síntesis se obtiene tradicionalmente a partir de fuentes fósiles, como el gas natural y el carbón, también se puede obtener mediante el proceso de gasificación a partir de recursos renovables como la biomasa, especialmente los residuos lignocelulósicos agrícolas y forestales o la fracción orgánica de los residuos sólidos municipales [1].

Asimismo, su producción se puede conseguir mediante reformado de biometano, reducción térmica del CO₂ capturado de la atmósfera o de las emisiones de determinadas industrias o mediante coelectrólisis de CO₂ y agua (Figura 5), utilizando fuentes de energía renovables como

la eólica, solar y energía hidroeléctrica [10]. El gas de síntesis renovable obtenido se puede utilizar como plataforma industrial para la síntesis de combustibles y productos químicos sostenibles y neutros en carbono, contribuyendo a la economía circular [11] (Figura 6).

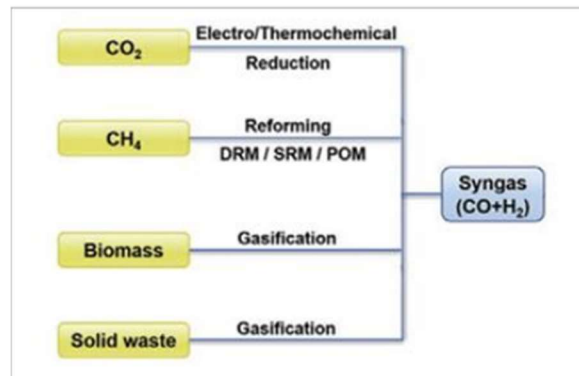


Figura 5: Procesos para la obtención de syngas renovable [11].

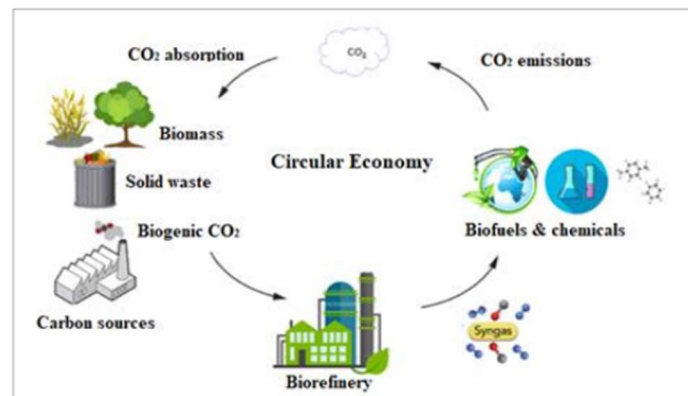


Figura 6: Producción de syngas renovable desde diferentes fuentes y conversión a combustibles y productos químicos sostenibles [41].

2.2. Productos de la conversión catalítica de syngas

Del gas de síntesis se pueden obtener diversos productos, que se pueden dividir en dos categorías principales: combustibles, como gasolina, diésel y combustible de aviación, y productos químicos, como olefinas ligeras, aromáticos, alcoholes (metanol, etanol, etc.), dimetiléter (DME) y ceras [12]. La Figura 7 muestra un diagrama de los principales productos obtenidos del gas de síntesis.

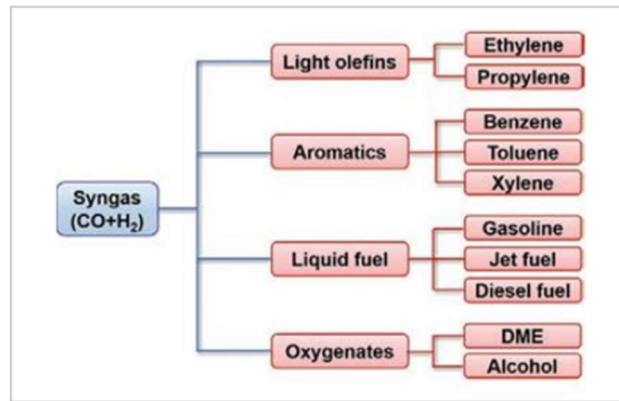


Figura 7: Productos de valor añadido obtenidos a partir de syngas [11].

Las olefinas ligeras, como el etileno, propileno y butenos, son fundamentales en la industria química, utilizadas para la elaboración de una amplia gama de productos, que incluyen plásticos, disolventes, cosméticos y tintas [13].

El metanol, otro recurso clave en la industria química, juega un papel vital en la producción de combustibles. Los alcoholes superiores (con dos o más átomos de carbono), como el etanol, propanol y butanol, son altamente valorados debido a su extenso uso en industrias químicas, farmacéuticas y de polímeros. En particular, el bioetanol, derivado de biomasa, es una materia prima esencial, ampliamente empleada como combustible sostenible, disolvente, detergente y desinfectante en diversas aplicaciones industriales [14].

Por otra parte, el dimetiléter (DME) es una materia prima vital en la producción de productos químicos importantes, como el acetato de metilo y el sulfato de dimetilo. Además, como puede ser obtenido a partir de recursos renovables al igual que de fuentes fósiles, el DME se convierte en un combustible limpio con potencial para reemplazar al diésel y al gas licuado de petróleo (LPG, del inglés, *liquified petroleum gas*) [15].

Los compuestos aromáticos son de gran valor y suscitan un especial interés en la industria química, ya que constituyen algunas de las materias primas más importantes. Son utilizados en la fabricación de una variedad de productos químicos, como plásticos, pesticidas, disolventes y pigmentos, entre otros. Representan cerca de un tercio del mercado de materias primas petroquímicas. Dentro de los hidrocarburos aromáticos, la fracción conocida como BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) es la de mayor demanda y valor económico, particularmente el para-xileno (PX). Este grupo de aromáticos ligeros tiene una importancia muy remarcable debido al desarrollo de la industria de polímeros, que incluye poliestireno, resinas fenólicas y tereftalato de polietileno [16].

Se proyecta que el mercado global de aromáticos supere los \$290 mil millones para el año 2025, con una tasa de crecimiento anual estimada del 5.67% desde 2020 hasta 2025 [17]. En cuanto a

sus aplicaciones, el benceno se utiliza principalmente en la producción de poliestireno (PS) a través del etilbenceno, mientras que el para-xileno se emplea en la fabricación de tereftalato de polietileno (PET), un polímero ampliamente utilizado en la fabricación de botellas de plástico, fibras textiles, envases y películas. El tolueno se usa como disolvente y en una creciente producción de disocianato de tolueno (TDI) para la síntesis de poliuretanos, aunque una parte significativa se convierte en benceno y xilenos, lo que aumenta la producción de estos últimos [16].

Tradicionalmente, los aromáticos se han obtenido principalmente a partir del petróleo mediante procesos de reformado catalítico de nafta y craqueo térmico, los cuales generan muchas emisiones de CO₂. Una alternativa es la síntesis de aromáticos renovables a partir de biosyngas (syngas de origen renovable obtenido en un proceso de gasificación de biomasa) la cual implica dos etapas catalíticas distintas: la síntesis de metanol seguida de su conversión posterior a aromáticos en dos reactores separados. Sin embargo, la síntesis directa de aromáticos a partir de syngas (un proceso a menudo abreviado como STA, por sus siglas en inglés, *syngas-to-aromatics*) en una sola etapa ofrece numerosas ventajas sobre los procesos de dos etapas. Esto permite la intensificación del proceso, la reducción de costos y una mejora en la conversión por paso, superando las limitaciones termodinámicas de la síntesis de metanol [18,19].

También cabe destacar que la gran mayoría de estudios que se han realizado en el contexto del proceso STA se han centrado en el desarrollo de catalizadores para maximizar la selectividad a aromáticos en general y muy pocos han abordado la síntesis selectiva de BTEX e, incluso en menor medida, de PX que son los aromáticos de mayor interés, como se ha comentado anteriormente.

Por consiguiente, la investigación llevada a cabo en este Trabajo Fin de Máster (TFM) se centra en la obtención directa de compuestos aromáticos, especialmente de BTEX y PX, a partir de syngas.

2.3. Rutas catalíticas para la conversión directa de syngas a aromáticos

La conversión directa de syngas a aromáticos se logra mediante una estrategia que acopla diferentes reacciones en un solo reactor. En líneas generales, la primera etapa implica la conversión de syngas en compuestos intermedios, mientras que la segunda etapa se refiere a la transformación de estos intermediarios en aromáticos. Este proceso *tándem* es factible gracias al uso de catalizadores híbridos o bifuncionales, que integran dos centros activos distintos, posibilitando la realización de ambas reacciones en el mismo reactor [19].

Las reacciones STA que emplean catalizadores bifuncionales se pueden clasificar en dos grupos principales según los compuestos intermedios involucrados: los procesos que siguen vías de

olefinas y los procesos que siguen vías de intermedios oxigenados, como metanol y DME (Figura 8) [19].

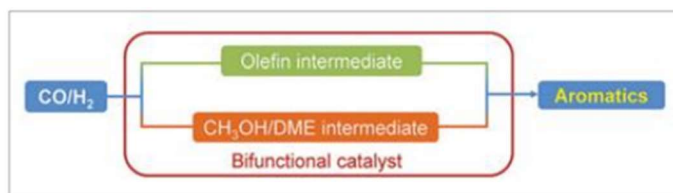


Figura 8: Rutas catalíticas para la conversión directa de syngas a aromáticos [10].

A continuación, se esbozan brevemente las características principales de las vías catalíticas para la síntesis directa de aromáticos a partir de syngas.

2.3.1. Ruta vía intermedios de reacción olefinicos

La vía de olefinas se fundamenta en el empleo de catalizadores bifuncionales que integran un catalizador de Fischer-Tropsch basado en hierro orientado a la formación selectiva de olefinas (FTO, por sus siglas en inglés, *Fischer-Tropsch-to-olefins*) y una zeolita ácida. En este proceso, el catalizador de Fischer-Tropsch convierte el syngas en olefinas, mientras que la zeolita se encarga de transformar estas olefinas en aromáticos [19] (Figura 9).



Figura 9: Ruta catalítica para la conversión directa de syngas a aromáticos vía olefinas [19].

En resumen, el mecanismo implica la adsorción de CO e H₂ sobre el componente FTO, lo que da lugar a la formación de especies C* e H* que se combinan entre sí, generando grupos CH_{x=0-3} adsorbidos. Estos grupos se oligomerizan en la superficie del catalizador mediante acoplamiento C-C, formando cadenas de hidrocarburos que pueden experimentar hidrogenaciones y deshidrogenaciones sucesivas, produciendo olefinas y parafinas, respectivamente. Luego, las olefinas se desorben de los centros activos del catalizador de Fe y se difunden hacia la zeolita, donde se convierten en aromáticos mediante reacciones de catálisis ácida [10,12,19]. Ma et al. desarrollaron un catalizador bifuncional combinando Na-Zn-Fe₅C₂ con H-ZSM-5, obteniendo aromáticos con una selectividad del 51% a una conversión de CO del 85% a 340°C y una presión

de syngas ($H_2/CO=2.7$) de 2.0 MPa [20]. En general, se observa que la síntesis de aromáticos mediante la vía de olefinas conduce a selectividades que no son excesivamente elevadas.

2.3.2. Ruta vía intermedios de reacción oxigenados

La vía de intermedios oxigenados para la producción de aromáticos en una sola etapa consiste en integrar las siguientes reacciones catalíticas: la síntesis de metanol/DME (en este estudio se dirá solo metanol para abreviar) a partir de syngas y la conversión de metanol a aromáticos, un proceso conocido como MTA (*methanol-to-aromatics* en inglés). Los intermedios oxigenados, una vez formados en la primera reacción, se difunden rápidamente hacia la zeolita y se convierten en aromáticos sobre los centros ácidos de la misma [21].

La utilización de catalizadores bifuncionales para el acoplamiento de diferentes reacciones presenta desafíos significativos, ya que, desde el punto de vista termodinámico, la síntesis de metanol es más favorable a temperaturas inferiores a 300°C, mientras que la conversión de metanol a aromáticos requiere temperaturas alrededor de 400°C. Aunque la síntesis de metanol no sea termodinámicamente favorable a 400°C, con un cambio en la energía de Gibbs de +63 kJ/mol en esta condición, la rápida conversión in situ del metanol formado a aromáticos sobre la zeolita permite desplazar el equilibrio de la reacción de síntesis de metanol, lo que resulta en una mayor conversión de syngas por paso [12].

Los catalizadores convencionales para la síntesis de metanol, basados en cobre (por ejemplo, Cu-Zn-Al), no son adecuados para el proceso STA, ya que muestran altas selectividades hacia metano y parafinas ligeras a temperaturas favorables para la formación de aromáticos [12,19]. Por otro lado, a temperaturas superiores a 300°C, los catalizadores de cobre tienden a sufrir sinterización, lo que constituye una de las principales causas de su desactivación [15].

Los catalizadores ideales para llevar a cabo el proceso STA mediante la vía de intermedios oxigenados son los catalizadores bifuncionales conocidos bajo el término general OX-ZEO (del inglés, *oxide-zeolite*). Según este concepto, el catalizador está compuesto por un componente de naturaleza óxido, responsable de la síntesis de metanol, y otro componente zeolítico, que convierte los intermedios oxigenados en aromáticos. A diferencia de los catalizadores basados en cobre, que comienzan a sufrir sinterización a temperaturas superiores a 300°C, los óxidos utilizados en los catalizadores OX-ZEO pueden generar productos oxigenados a temperaturas compatibles con la aromatización en la zeolita [12].

En estos catalizadores, la cooperación entre las dos funcionalidades y el acoplamiento entre etapas en cascada son cruciales para lograr los productos deseados, y dependen de la velocidad de generación y consumo de intermedios de reacción, así como de la proximidad entre las diferentes funciones catalíticas [12]. Por otro lado, varios estudios indican que la modificación de las

propiedades de los distintos centros, como la estructura cristalina y las propiedades texturales del óxido, la introducción de metales dopantes, el tamaño de partícula, la acidez y basicidad del óxido, así como el control de la acidez en la zeolita, entre otros factores, permite optimizar la conversión de CO y la distribución de productos finales [23,24,25].

Además, los catalizadores basados en el concepto OX-ZEO permiten la separación física de las etapas catalíticas siguientes: la activación de los reactivos (CO e H₂), que ocurre sobre el componente óxido, y la formación de enlaces C-C, que tiene lugar en los centros ácidos de la zeolita. Esto permite un mejor control sobre la selectividad hacia el producto deseado mediante el conocido efecto de *selectividad de forma* característico de estos materiales microporosos [22]. Por esto último y por la alta selectividad a aromáticos, este estudio se centrará en la ruta vía oxigenados para el proceso STA.

2.4. Catalizadores bifuncionales OX-ZEO para la síntesis de aromáticos por la vía oxigenados

A continuación, se detalla la naturaleza y la función de los componentes óxido y zeolita en los catalizadores bifuncionales que se basan en el concepto OX-ZEO.

2.4.1. Componentes óxidos en catalizadores bifuncionales OX-ZEO para la reacción STA

Dentro del enfoque OX-ZEO para la reacción STA, se han investigado varios óxidos mixtos, los cuales exhiben vacantes de oxígeno en su superficie, responsables de la activación del CO [26]. Los principales sistemas reportados en literatura y que ahora se mencionarán para esta reacción están basados en óxido de ZrO₂ con diferentes metales dopantes como Zn, Ce y Mo, pero en este estudio nos centraremos en el óxido dopado con zinc, ya que estos son los catalizadores en los que se han observado mejores resultados en cuanto a actividad, selectividad y estabilidad.

El ZrO₂, como componente óxido en los catalizadores OX-ZEO utilizados en reacciones STA, exhibe una alta estabilidad en atmósfera reductora con mínimos cambios en su morfología [21,27]. Este óxido desempeña la función de activar el CO y el H₂ en las vacantes de oxígeno que presenta en su superficie. Sin embargo, la capacidad del ZrO₂ para activar H₂ es baja, dando lugar a conversiones de CO relativamente bajas. Por ello, el dopado de ZrO₂ con Zn facilita la activación del H₂ a través de la disociación heterolítica en los pares -Zn-O- de las especies ZnO dispersas en el ZrO₂. De este modo, el óxido incrementa su capacidad de activar el H₂, generando más especies H* adsorbidas en la superficie y aumentando la conversión mediante la hidrogenación de las especies CO* adsorbidas [21]. Además, la introducción de Zn en el ZrO₂ induce la formación de vacantes de oxígeno y, como consecuencia, origina defectos en la superficie, como sitios Zr⁴⁺ insaturados, que actúan como sitios básicos y ácidos, respectivamente [28]. Wang et al.

informaron sobre la conversión directa de syngas a aromáticos utilizando un catalizador bifuncional Zn-ZrO₂/H-ZSM-5, logrando una selectividad elevada hacia aromáticos del 80% a una conversión de CO del 20% a 400°C y 3.0 MPa, además de una excelente estabilidad durante el tiempo de reacción [21], aunque en dicho estudio no se aborda la síntesis selectiva de los aromáticos BTEX y, dentro de estos de PX, de mayor interés.

2.4.1.1. Parámetros de diseño del componente Zn-ZrO₂ en el catalizador bifuncional

En la literatura se ha investigado la influencia de varios parámetros del óxido Zn-ZrO₂ en la actividad y selectividad durante la síntesis directa de aromáticos a partir de syngas, luego de su integración con la zeolita H-ZSM-5.

La relación molar Zn/Zr emerge como un factor determinante en el comportamiento del catalizador bifuncional basado en Zn-ZrO₂. La presencia de Zn incrementa de manera significativa la conversión de CO hacia el intermedio oxigenado. Sin embargo, una relación Zn/Zr demasiado elevada favorece las reacciones secundarias de hidrogenación, lo que aumenta la selectividad hacia metano y parafinas, ocasionando una notable disminución en la selectividad hacia aromáticos. Por consiguiente, controlar la capacidad de hidrogenación del óxido mediante la optimización de la relación molar Zn/Zr resulta crucial para lograr una síntesis selectiva de aromáticos [21].

Otro aspecto significativo a tener en cuenta en estos sistemas es el método utilizado para sintetizar el óxido Zn-ZrO₂, ya que puede ejercer una influencia considerable en la concentración de vacantes de oxígeno, que son responsables de la adsorción y activación de CO, así como en las propiedades texturales del óxido, como el área superficial, el tamaño de partícula y la fase cristalina [28]. El área superficial juega un papel crucial en la conversión de CO. De hecho, Wu et al. [30] demostraron que un aumento en el área superficial del ZrO₂ favorece la conversión de CO en la síntesis de isobuteno a partir de syngas. Este efecto se explica por el hecho de que una mayor área superficial conlleva una concentración más elevada de defectos (vacantes de oxígeno) expuestos en la superficie del catalizador [31].

2.4.2. Componente zeolítico en catalizadores bifuncionales OX-ZEO para la reacción STA

La zeolita H-ZSM-5 destaca como el componente zeolítico más adecuado para las reacciones de síntesis de aromáticos. Su propiedad particular, que la hace especialmente útil en la síntesis de estos hidrocarburos, es la *selectividad de forma*, la cual está relacionada con las restricciones estéricas para la formación de ciertos complejos de transición o la difusión de reactantes y/o productos impuestos por su estructura característica con microporos de dimensiones moleculares. Algunos procesos catalíticos que se basan en el concepto de *selectividad de forma*, utilizando la

zeolita H-ZSM-5, incluyen la alquilación de tolueno con metanol, la isomerización de orto-xileno y meta-xileno a para-xileno, y la desproporción de tolueno [32].

La zeolita H-ZSM-5 exhibe dos tipos de canales con anillos de 10 miembros que se intersecan perpendicularmente. Uno de ellos consiste en una serie de canales sinusoidales con una sección transversal ligeramente elíptica, con dimensiones aproximadas de 0.51 x 0.55 nm en la dirección *a* de la red cristalina. El otro tipo de canal es rectilíneo y perpendicular al anterior, con dimensiones de aproximadamente 0.53 x 0.56 nm en la dirección *b*. En los puntos de intersección de estos canales se generan cavidades con dimensiones aproximadas de 0.9 nm (Figura 10) [33].

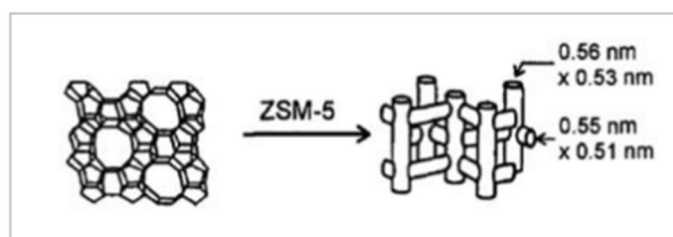


Figura 10: Estructura de la zeolita H-ZSM-5 [34]

Otra propiedad crucial de las zeolitas en su aplicación en catálisis es su acidez superficial, que se manifiesta a través de centros ácidos Brønsted y centros ácidos de Lewis. La estructura de una zeolita compuesta exclusivamente por átomos de silicio y oxígeno es eléctricamente neutra. Sin embargo, la sustitución de átomos Si^{4+} por Al^{3+} genera una carga neta negativa en la red cristalina, que puede neutralizarse por medio de un protón (H^+), dando lugar así a los centros ácidos de tipo Brønsted.

La densidad de estos centros, los cuales son responsables de las reacciones de aromatización, varía con la relación Si/Al de la red. Por consiguiente, cuanto mayor sea la cantidad de Al presente en la red, mayor será la densidad de centros ácidos Brønsted [34]. Se acepta que la reacción MTA (del inglés, *methanol-to-aromatics*) se produce a través de un mecanismo de catálisis ácida, por lo que un aumento en la densidad de centros ácidos Brønsted favorece la conversión de metanol a aromáticos [21]. En cuanto a los centros ácidos de Lewis en las zeolitas, generalmente están asociados a la presencia de especies de Al fuera de la red, conocidas genéricamente como EFAL (*extra-framework aluminum*), que se generan durante los procesos de desaluminización [35].

La acidez de la zeolita influye tanto en la conversión de CO como en la selectividad hacia aromáticos. Investigaciones previas con el catalizador $\text{Zn-ZrO}_2/\text{H-ZSM-5}$ indican que un incremento en la densidad de centros ácidos Brønsted en la zeolita conlleva a un aumento en la conversión de CO [21,28]. Esto se debe a que el rápido consumo de los intermedios oxigenados (metanol/DME) en la zeolita favorece el desplazamiento termodinámico de la reacción de síntesis de metanol hacia el componente oxigenado. Sin embargo, una concentración superior a la óptima

favorece la hidrogenación de olefinas a parafinas mediante reacciones de transferencia de hidrógeno, lo que reduce la selectividad hacia aromáticos. Por lo tanto, es crucial que la zeolita mantenga una concentración adecuada de centros ácidos Brønsted [21].

El mecanismo sugerido para explicar la transformación de metanol en hidrocarburos en la zeolita es conocido como ciclo dual (ver Figura 11), el cual se compone de dos ciclos interconectados: el ciclo de las olefinas y el ciclo de los aromáticos. Estos ciclos se comunican a través de reacciones de ciclización de olefinas y desalquilación de aromáticos [34].

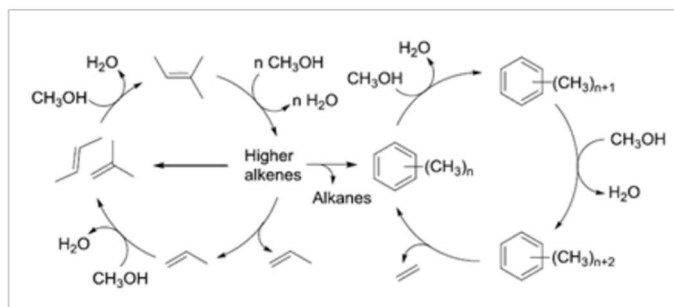


Figura 11: Ciclo catalítico dual olefina (izquierda) y aromático (derecha) para la transformación de metanol a hidrocarburos en zeolita H-ZSM-5 [34]

En resumen, en los centros ácidos Brønsted de la zeolita, los compuestos oxigenados se convierten en olefinas ligeras, las cuales son posteriormente transformadas en olefinas más pesadas a través de reacciones de oligomerización. Estas olefinas más pesadas participan luego en reacciones de ciclización y deshidrogenación para generar aromáticos [36]. Estos aromáticos experimentan reacciones adicionales de metilación y desalquilación, generando nuevas olefinas ligeras y completando así el ciclo catalítico [37].

Cuando las reacciones de conversión del intermedio metanol a aromáticos tienen lugar dentro de los canales microporosos de la zeolita, se promueve la formación de la fracción deseada de aromáticos ligeros BTEX. No obstante, estos productos pueden experimentar reacciones adicionales de alquilación en los centros ácidos Brønsted de la superficie externa de la zeolita, es decir, sin la influencia del efecto de *selectividad de forma*, lo que resulta en la generación de compuestos aromáticos más pesados (C_{9+}) [21].

Una estrategia efectiva para mejorar la selectividad hacia la fracción BTEX implica la pasivación selectiva de la acidez superficial de la zeolita H-ZSM-5, lo que ayuda a minimizar o eliminar las reacciones no deseadas que dan lugar a la formación de aromáticos C_{9+} .

Según la literatura, la pasivación de los centros ácidos Brønsted en la superficie externa de los cristales de zeolita puede lograrse mediante varios tratamientos post-síntesis, como la sililación superficial, generalmente mediante el método de deposición química en medio líquido (CLD), por

sus siglas en inglés, *chemical liquid deposition*) utilizando agentes sililantes como el tetraetoxisilano (TEOS) [38].

El proceso de sililación mediante CLD (del inglés, *Chemical Liquid Deposition*) se ilustra en la Figura 12. Este proceso consta de dos etapas distintas: una primera etapa de reacción en fase líquida y una segunda etapa durante la calcinación. Durante la reacción en fase líquida, la hidrólisis del TEOS tiene lugar únicamente en los centros ácidos de Brønsted y de Lewis, lo que resulta en la formación de enlaces Si-O-Al. Durante la calcinación, los grupos etoxilo residuales se oxidan para formar grupos hidroxilo, los cuales se condensan parcialmente con grupos silanol adyacentes para crear enlaces Si-O-Si [44].

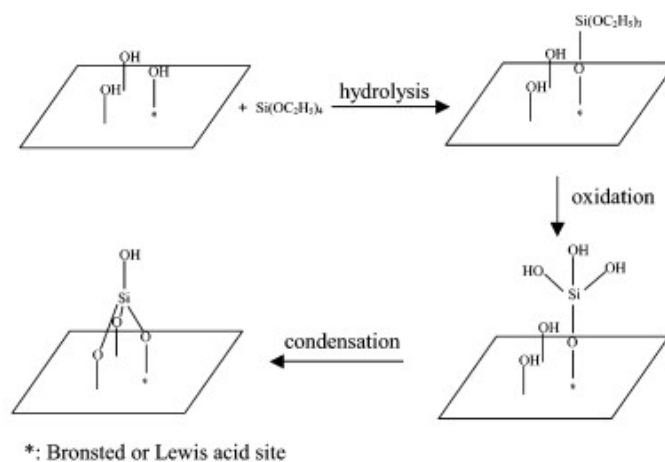


Figura 12: Esquema de reacción de la sililación entre el TEOS y los grupos hidroxilo superficiales de una H-ZSM-5 [44].

2.5. Formas de integración de los componentes en los catalizadores bifuncionales OX-ZEO para la reacción STA

Existen diversas maneras de integrar el componente óxido y la zeolita en el catalizador bifuncional, lo que permite obtener distintos niveles de proximidad entre los centros activos del catalizador. Los modos de integración comúnmente empleados en la literatura para este tipo de catalizadores en reactores tubulares de lecho fijo se ilustran en la Figura 13 e incluyen [39]:

- Configuración en doble lecho: en esta configuración, el óxido ocupa la parte superior del lecho catalítico, mientras que la zeolita se encuentra en la parte inferior del mismo. Por lo general, estos componentes están separados por una capa de material inerte, como lana de cuarzo.
- Mezcla física de pellets independientes de zeolita y óxido: en este enfoque, la distancia entre los centros activos varía según el tamaño de los pellets.

- Molienda o trituración de los componentes en polvo seguida de la pelletización de la mezcla homogénea: este método logra un contacto más íntimo entre los componentes, lo que resulta en una menor distancia entre los centros activos.

La separación entre los centros activos del óxido y la zeolita en el catalizador bifuncional influye significativamente en su actividad, selectividad y estabilidad. Por lo tanto, la elección del método de integración más adecuado entre estos dos componentes puede optimizar tanto la conversión de CO como el rendimiento y la distribución de aromáticos [19].

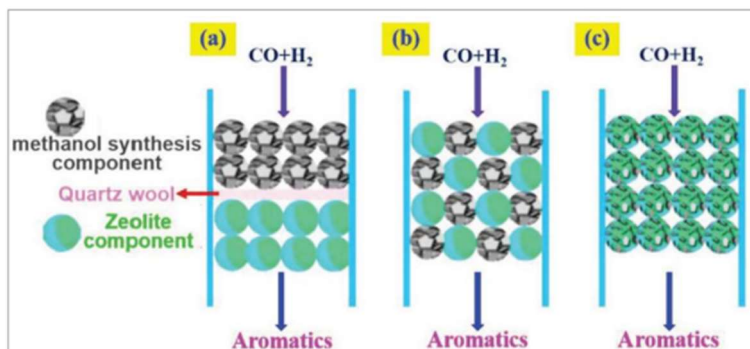


Figura 13: Integración de componentes en catalizadores bifuncionales OX-ZEO: (a) doble lecho, (b) mezcla física de pellets independientes y (c) molienda[40].

Como se ha observado en diversos estudios sobre catalizadores OX-ZEO para la reacción de STA [29], la cercanía entre los centros facilita la rápida transferencia de los intermedios oxigenados generados en el óxido hacia la zeolita antes de que ocurran reacciones secundarias no deseadas, como la excesiva hidrogenación de intermedios en la superficie del óxido, que puede dar lugar a la producción de metano y parafinas ligeras. Además, la proximidad de los centros influye en la cinética sobre la zeolita, que implica la deshidratación de metanol a olefinas, la oligomerización de olefinas, la ciclización y la deshidrogenación a aromáticos.

Por tanto, la formación de aromáticos en la zeolita mediante esta ruta catalítica implica, además de los oxigenados (metanol/DME), otros intermedios como las olefinas. Se considera que la última etapa de deshidrogenación es una de las etapas limitantes, por lo que las especies de hidrógeno generadas sobre la zeolita deben eliminarse rápidamente para acelerar la formación de aromáticos y evitar reacciones de transferencia de hidrógeno que favorezcan la producción de parafinas y la disminución de aromáticos. La proximidad entre los centros facilita la transferencia de las especies de H desde la zeolita hacia el componente óxido mediante un mecanismo de difusión superficial. Estas especies reaccionan con las moléculas de CO adsorbidas, formando metanol, el cual participa en la síntesis de aromáticos. En la Figura 14 se esquematiza el proceso interactivo entre la zeolita y el óxido, en el que se observa la migración superficial de hidrógeno [29].

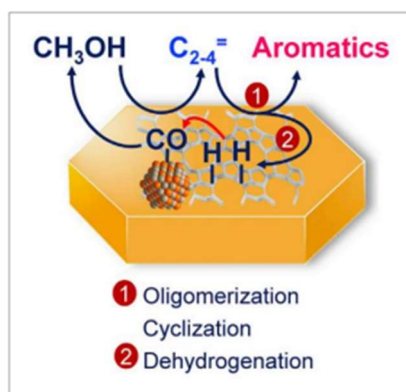


Figura 14: Esquema de migración de especies de H favorecido por el efecto de proximidad entre la zeolita y el óxido Zn-ZrO₂ [21].

2.6. Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), también conocidos como Agenda 2030, fueron establecidos por las Naciones Unidas en septiembre de 2015 como parte de un plan integral para abordar los desafíos globales y promover un desarrollo sostenible en todo el mundo.

Compuestos por 17 objetivos interrelacionados, los ODS abarcan una amplia gama de temas, desde la erradicación de la pobreza hasta el acceso a la educación de calidad, la igualdad de género, la acción contra el cambio climático, y la promoción de la paz y la justicia, entre otros. Su objetivo principal es poner fin a la pobreza, proteger el planeta y garantizar que todas las personas disfruten de paz y prosperidad para el año 2030.

El estudio llevado a cabo en este TFM trata competencias de los ODS N.º 9 cuyo objetivo es construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación [46]. Específicamente este TFM trata la meta 9.4 que dice:

- “De aquí a 2030, modernizar la infraestructura y reconvertir las industrias para que sean sostenibles, utilizando los recursos con mayor eficacia y promoviendo la adopción de tecnologías y procesos industriales limpios y ambientalmente racionales, y logrando que todos los países tomen medidas de acuerdo con sus capacidades respectivas”.

3. OBJETIVOS

El propósito principal de este Trabajo de Fin de Máster (TFM) es la optimización de la conversión de syngas obtenido en la gasificación de biomasa (biosyngas) para la obtención selectiva de los aromáticos de mayor interés industrial como lo son la fracción BTEX y, específicamente el para-xileno (PX) ya que la gran mayoría de trabajos encontrados en bibliografía se centran en maximizar la selectividad a aromáticos en general. De esta forma, obteniendo estos aromáticos de alto valor añadido de forma sostenible, se ayuda en la descarbonización del sector petroquímico el cual es uno de los principales sectores que más gases de efecto invernadero emiten (especialmente el CO₂).

Este objetivo se pretende cumplir diseñando un catalizador bifuncional compuesto por un óxido metálico con vacantes de oxígeno (ZrO₂) dopado con Zn y de una zeolita H-ZSM-5 modificada adecuadamente para maximizar la selectividad a BTEX y, dentro de éstos, a PX. Para ello, se le aplica a la zeolita seleccionada un tratamiento de pasivación de los centros ácidos de la superficie externa. Este tratamiento se realiza para que los BTEX obtenidos en el interior de la zeolita gracias a la *selectividad de forma* no reaccionen con los sitios ácidos exteriores dándose reacciones secundarias que formen aromáticos más pesados. Una vez realizado el tratamiento anterior se prosigue con un estrechamiento del poro con la impregnación de MgO, para aumentar la selectividad a para-xileno, ambos tratamientos se abordarán en este estudio gracias a ensayos catalíticos y la caracterización físico-química del catalizador.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Métodos de síntesis del catalizador Zn-ZrO₂ y tratamientos post-síntesis sobre zeolitas

4.1.1. Síntesis de óxido Zn-ZrO₂ de elevada superficie específica

La primera etapa de la síntesis consiste en la obtención de un oxihidróxido de circonio amorfo de alta área específica, siguiendo el procedimiento descrito en un estudio anterior del grupo de investigación [42]. El oxihidróxido de circonio se forma mediante la adición de una solución de ZrOCl₂ (98% ZrOCl₂·8H₂O) con una concentración de 0.53 M a una solución tampón de NH₄OH (2M) /NH₄Cl (2M), manteniendo el pH constante alrededor de 10.5 durante la precipitación. Después de la adición, el sólido se filtra y se lava repetidamente con agua destilada hasta eliminar por completo los cloruros. Luego, el sólido húmedo se suspende en una solución básica de NH₄OH (pH = 10.5) y se deja en reflujo durante toda la noche a una temperatura de baño de 115°C. Después del proceso de envejecimiento, el sólido se filtra nuevamente, se lava con agua destilada y finalmente se seca en una estufa a 60°C durante una noche [42].

Posteriormente se incorpora el zinc mediante impregnación a volumen de poro del oxihidróxido de circonio con una disolución acuosa de Zn(NO₃)₂·6H₂O como precursor en la concentración necesaria para obtener una relación atómica nominal Zn/Zr de 1/50 en el óxido final. Después de la impregnación, el material se seca durante una noche a 100°C y luego se calcina a 500°C durante 5 horas, con una velocidad de calentamiento de 1°C por minuto y un flujo de aire de 100 mL/(g·min). El óxido obtenido se denominará Zn-ZrO₂ a lo largo de este estudio.

4.1.2. Pasivación de la acidez externa de la zeolita

Los diferentes tratamientos se han realizado sobre la zeolita ZSM-5 comercial CBV8020 suministrada por *Zeolyst International* en forma amónica. Para su uso como componente del catalizador bifuncional, la zeolita se calcinó en mufla a 500°C durante 3 h para convertirla en su forma protónica (abreviada como Z80 en este trabajo).

4.1.2.1. Tratamiento con CTAB

Inicialmente, se prepara una disolución con una concentración de 3 g/L del surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio, generalmente abreviado como CTAB (del inglés, *cetyltrimethylammonium bromide*). Luego, se añade la zeolita (en forma amónica) a esta disolución en una relación molar zeolita:disolución CTAB de 1:20, y se agita durante 19 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo, se filtra, se lava y se seca en una estufa a 80 °C durante una noche. Posteriormente, se calcina en estático a 500°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min [45]. La zeolita obtenida tras este tratamiento se abreviará como Z80(s), donde “s” hace referencia al surfactante CTAB.

4.1.2.2. Sililación

El proceso de sililación se llevó a cabo en la zeolita Z80(s) siguiendo el método detallado en [43]. Inicialmente, se suspendieron 6 g de zeolita en 150 mL de hexano y se calentó la mezcla a 60°C durante 30 minutos con agitación constante (reflujo). Luego, se añadieron 0.9 mL de TEOS, lo que representa un 4% (en peso) de SiO₂, y se mantuvo la agitación y el reflujo durante 1 hora. Después de este período, el hexano se evaporó a 80°C durante 2 horas y la muestra se secó en una estufa a 100°C durante una noche. Finalmente, la muestra se calcinó en estático a 500°C durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Este proceso, incluyendo la calcinación final a 500°C, se repitió una, tres y cinco veces. La zeolita sililada se abreviará como Z80(s)-SiX, donde X es el número de ciclos de sililación (1, 3, 5) que se ha aplicado a la zeolita tratada con CTAB.

Como ya se ha comentado anteriormente uno de los objetivos de este estudio es optimizar este tratamiento para saber cuántos ciclos de sililación son necesarios para obtener la mayor selectividad a los aromáticos de mayor interés que son el BTEX, y, especialmente el para-xileno.

4.1.3. Incorporación de Mg sobre la zeolita

Se ha llevado a cabo una impregnación a volumen de poro con una disolución acuosa de Mg(NO₃)·6H₂O sobre la zeolita tratada con CTAB y sometida a 3 ciclos de sililación. La concentración de precursor de Mg en la disolución impregnante se ajustó para obtener muestras con un contenido nominal de Mg de 1, 2, 3, 4% en peso. Tras la impregnación, el sólido se secó en estufa de 100°C una noche y se calcina en mufla a 500°C durante 4 h (1°C/min).

La nomenclatura de las muestras modificadas con Mg utilizada en este TFM es YMg/Z80(s)-SiX donde X indica el número de ciclos de sililación, Y indica el porcentaje en peso nominal de Mg y “s” hace referencia al tratamiento con el surfactante.

4.2. Preparación de los catalizadores bifuncionales

Como se ha mencionado en la introducción de este TFM, el método de integración de los componentes óxido y zeolita en catalizadores bifuncionales OX-ZEO es un factor crucial que determina la distancia promedio entre los centros activos de ambas funciones catalíticas, y, por ende, la actividad y selectividad en las reacciones de conversión de syngas a hidrocarburos. La distancia óptima y, por consiguiente, el método más adecuado de integración de los componentes depende del tipo de intermedios involucrados en la formación de los productos deseados [29]. En el caso de la síntesis directa de aromáticos, donde además de los intermedios oxigenados generados en el óxido intervienen intermedios olefínicos formados a partir de estos, se ha comprobado que una mayor proximidad entre los centros activos del componente óxido y la zeolita favorece la formación de aromáticos [21, 29].

Por lo tanto, los catalizadores bifuncionales Zn-ZrO₂+H-ZSM-5 investigados en este TFM fueron preparados mediante la mezcla física de los dos sólidos en forma de polvo hasta obtener una mezcla homogénea. Para ello, se combinaron los polvos de ambos componentes en un mortero y se homogeneizó la mezcla manualmente durante 10 minutos. Una vez alcanzada la homogeneidad, la mezcla de sólidos se prensó y tamizó para obtener pellets con un tamaño entre 0.2 y 0.4 mm. De esta manera, se logra una menor distancia entre centros en comparación con otros métodos convencionales de integración, como la mezcla física de los componentes ya en forma de pellets o cuando los componentes se disponen en el reactor en una configuración de doble lecho separados por una capa de material inerte, como se ilustró en la Figura 13.

En este TFM, todos los catalizadores bifuncionales se prepararon con una relación molar óxido:zeolita de 1:1.

4.3. Técnicas de caracterización físico-química

4.3.1. Análisis químico por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

La composición química de los catalizadores se determinó por ICP-OES en un equipo Varian 715-ES. Las muestras sólidas en polvo (aprox. 30-50 mg) se disgregaron en una mezcla de HNO₃:HF:HCl de proporciones volumétricas 1:1:3. En todos los casos, la recta de calibrado se adecuó a la concentración aproximada prevista de analito y se determinó utilizando disoluciones estándar (Aldrich).

4.3.2. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual se incide con un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable. La longitud de onda de los rayos X ($\sim 1 \text{ \AA}$) es del orden de magnitud del espaciado interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de dispersión. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina en la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo con la ecuación de Bragg (Ec. 1):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (\text{Ec. 1})$$

donde n es un número entero (n=1, 2, 3, ...), d_{hkl} es el espaciado interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller (h k l) y λ y θ son la longitud de onda y el ángulo de incidencia del haz de rayos X, respectivamente.

Esta técnica se ha empleado para identificar las fases cristalinas presentes en los catalizadores y para estimar cuantitativamente el tamaño de cristal medio de la fase cristalina del óxido Zn-ZrO₂.

En este sentido, la anchura que adquieren las señales de difracción de rayos X es debida a imperfecciones en la estructura cristalina de la fase estudiada. El nivel de imperfección de la estructura está relacionado, principalmente, con el tamaño de cristal, de modo que los cristales de menor tamaño dan lugar a señales de difracción más anchas. La aplicación de este concepto para el estudio del tamaño de cristal se llevó a cabo a través de la ecuación de Scherrer que relaciona la anchura del pico de difracción a la mitad de su intensidad máxima (FWHM, acrónimo del término en inglés *Full Width at Half Maximum*) con el tamaño medio de cristal, según la ecuación 2:

$$d_{cristal} = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde k es un factor geométrico interpretable como la esfericidad supuesta a los cristales, λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1.5405 Å para la línea $K\alpha$ -Cu empleada en este trabajo) y FWHM y θ son la anchura a la mitad de la intensidad máxima (corregida por la anchura de pico instrumental) y la posición de la señal de difracción analizada, respectivamente.

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron, de forma general, a temperatura ambiente en un difractómetro *PANalytical Cubix Pro* empleando la radiación monocromática correspondiente a la línea $K\alpha$ -Cu filtrada por níquel ($\lambda = 1.542$ Å), operando a 40 kV y 45 mA.

4.3.3. Adsorción de nitrógeno

La técnica de adsorción de gases se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido para obtener información sobre las propiedades texturales del adsorbente. La interpretación de las isotermas de adsorción-desorción empleando las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción permiten obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de los poros y el volumen de poro del sólido estudiado. El adsorbato más comúnmente empleado es el nitrógeno a la temperatura de -196°C .

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se registraron a -196°C en un equipo *Micromeritics ASAP 2000*. Las muestras, aprox. 250 mg en un tamaño de *pellet* de 0.25-0.42 mm, se trataron a 400°C y vacío durante 12 horas antes de las medidas de adsorción.

La superficie específica se calculó utilizando el modelo Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.). El volumen de microporo se obtuvo a partir del gráfico *t-plot* empleando el espesor estadístico de adsorbato de Harkins-Jura. La distribución de diámetro de poro, así como el diámetro medio de poro se obtuvieron mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.) aplicado sobre la rama de adsorción de la isoterma.

4.3.4. Adsorción de Ar

Las propiedades texturales (es decir, la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de los poros, etc.) de muchos sólidos porosos, incluidas las zeolitas, se determinan rutinariamente a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno (N_2) a la temperatura del nitrógeno líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, en el caso particular de materiales microporosos como las zeolitas, la caracterización de la microporosidad con adsorción de N_2 se vuelve problemática porque el llenado de los microporos ($0,5 - 1\text{ nm}$) se produce a presiones relativas de 10^{-7} a 10^{-5} donde la velocidad de difusión y equilibrio de adsorción es extremadamente lenta. Además, la molécula de N_2 tiene un momento cuadrupolar que puede interactuar específicamente con distintos grupos funcionales o cargas en los canales de la zeolita. Estos factores afectan a la orientación de las moléculas de N_2 adsorbidas en la superficie de la zeolita y a la presión de llenado de los microporos, lo que dificulta la correlación entre la presión de llenado de los microporos y su tamaño. A diferencia del N_2 , la interacción de los átomos de argón (Ar) con la superficie adsorbente se produce principalmente a través de fuerzas de Van der Waals, por lo que apenas se ve afectada por los grupos funcionales o los iones presentes en las zeolitas. Además, el llenado de microporos por Ar a temperatura de Ar líquido ($-186\text{ }^\circ\text{C}$) tiene lugar a presiones relativas más elevadas (10^{-5} a 10^{-3}) en comparación con el N_2 , lo que resulta en una mayor precisión en el rango de microporos. De hecho, la adsorción de Ar a $-186\text{ }^\circ\text{C}$ está recomendada por la IUPAC para el análisis de microporos en zeolitas [71]. En nuestro estudio, utilizamos la adsorción de Ar para detectar cambios sutiles en el tamaño/distribución de los microporos de la zeolita ZSM-5 inducidos por la incorporación de especies de Mg.

Las isotermas de adsorción de Ar se midieron a $-186\text{ }^\circ\text{C}$ en un equipo Autosorb iQ (*Quantachrome Instruments*). Los tamaños de microporo y las distribuciones de tamaño se determinaron mediante el método Horvath-Kawazoe.

4.3.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (^{27}Al MAS NMR)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) es una técnica fundamentada en el análisis de la interacción de los momentos magnéticos nucleares de determinados átomos, cuyo momento magnético nuclear es distinto de cero al aplicar un campo magnético externo. La técnica es extremadamente sensible al entorno químico de los núcleos analizados. Sobre muestras sólidas en las que las interacciones dipolares y cuadrupolares, así como la anisotropía del desplazamiento químico, introducen un ensanchamiento excesivo de las líneas espectrales, la técnica puede aplicarse con giro de la muestra a ángulo mágico (MAS, *Magic Angle Spinning*) de $54^\circ 74'$ ($\cos^2(\theta)=1/3$) que anula la contribución de las interacciones dipolares y cuadrupolares de primer orden que dependen de un término $(3\cos^2(\theta)-1)$.

En el desarrollo del presente trabajo Fin de Máster, la técnica ^{27}Al MAS NMR se ha utilizado para estudiar el entorno de coordinación de los átomos de Al en las zeolitas en su estado original y tras los diferentes tratamientos post-síntesis. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (^{27}Al MAS NMR) se registraron en un equipo *Bruker AV400 WB* empleando una sonda de 4 mm (BL4 mm), operando a 104.2 MHz con una frecuencia de giro de 10 kHz y pulsos de 0.5 μs . Para ello, las muestras fueron completamente hidratadas y posteriormente depositadas en un rotor de circonio. Los cambios en el desplazamiento químico fueron referidos a una solución acuosa 0.1 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

4.3.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de caracterización de carácter no destructivo que permite obtener información cualitativa y cuantitativa de las especies químicas localizadas en la superficie de un material. La técnica se fundamenta en el análisis de las energías cinéticas de los electrones emitidos por la muestra cuando la superficie de ésta se bombardea con radiación de rayos X. La energía cinética (EK) de los electrones desprendidos de un átomo se relaciona con la energía de enlace (EE) y con la energía de los fotones de rayos-X incidentes ($h\nu$) mediante el balance energético recogido en la Ec. 3.

$$EK = (h \cdot \nu) - EE - \phi \quad (\text{Ec. 3})$$

donde ϕ es la función de trabajo del espectroscopio, la cual es función, entre otras variables, del nivel de vacío en la cámara de análisis.

En los espectros de XPS se registra la señal recogida en un analizador en función de la energía de enlace (EE) para los electrones despedidos. Por un lado, los espectros de XPS permiten obtener información cuantitativa de la composición superficial de la muestra. Por otro lado, la energía de enlace es una función del estado de oxidación del átomo del que son emitidos los electrones.

En el presente trabajo, la técnica de XPS se ha empleado para estudiar la composición y la naturaleza de las especies de Mg en la superficie y en la región cercana a la superficie (penetración de los rayos X de aprox. 8-10 nm en las condiciones del análisis) en las zeolitas con diferentes cantidades de Mg. Para ello, las muestras se molieron inicialmente, se conformaron en pastillas auto-soportadas, y se evacuaron a $1 \cdot 10^{-3}$ Pa y 150°C en la pre-cámara de un espectrómetro *Specs* acoplado a un analizador *150-MCD-9*. Posteriormente, éstas fueron caracterizadas usando la radiación no monocromática del $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV) manteniendo una energía de paso en el analizador de 30 eV. Las energías de enlace de los catalizadores fueron referidas a la línea C 1s para corregir los efectos de carga en la muestra. El área de las señales se determinó mediante ajuste por combinación lineal de curvas gaussianas empleando una línea base de tipo Shirley.

4.3.7. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) es una técnica ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de catalizadores sólidos. La técnica permite obtener información de las muestras analizadas, a través de la absorción de radiación IR ($\lambda=750-105$ nm) debida a transiciones energéticas en ciertos niveles vibracionales de los enlaces químicos. Un espectro de FTIR muestra unas bandas específicas, vibraciones características de tensión o flexión, para cada grupo de átomos, que se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencias a las que se producen. La técnica de FTIR combinada con el uso de moléculas sonda, permite obtener información sobre por ejemplo sobre la acidez, basicidad y naturaleza de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador.

4.3.7.1. Espectroscopia infrarroja de transmisión con adsorción de piridina (FTIR-Py)

La técnica FTIR combinada con la adsorción/desorción de una molécula sonda básica como la piridina, permite obtener información sobre la naturaleza, la densidad y la fortaleza de los centros ácidos de un sólido. En este Trabajo de Fin de Máster esta técnica se empleó para obtener información acerca de la acidez de las zeolitas empleadas en los catalizadores bifuncionales OX-ZEO. Mediante esta técnica se determinó la concentración de centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis, a partir de las bandas IR a 1545 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , respectivamente. La cantidad de moléculas de piridina adsorbida en cada tipo de centro ácido se determinó a partir de la integración de las bandas correspondientes teniendo en cuenta el diámetro de las pastillas (13 mm), su peso y los coeficientes de extinción determinados por Emeis [49].

Las medidas se realizaron en un equipo *Nicolet 710 FT-IR* utilizando pastillas auto-consistentes de 10 mg/cm^2 previamente deshidratadas durante 12 h a 400°C y vacío dinámico de 10^{-2} Pa. Tras el tratamiento de deshidratación, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se introdujo en la celda $1.8 \cdot 10^3$ Pa de piridina hasta alcanzar el equilibrio. Seguidamente, se eliminó la piridina fisisorbida mediante vacío, y se sometió la muestra a tratamientos de desorción a la temperatura de 250°C , registrándose el espectro a temperatura ambiente, al que se le substraen la línea base. Las mediciones se realizaron en una celda especial de CaF_2 , registrándose la región de vibración de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas (1300 cm^{-1} a 2500 cm^{-1}). Los valores obtenidos a la temperatura de desorción de piridina de 250°C se han considerado como una estimación de la densidad de centros ácidos Brønsted y Lewis totales en las zeolitas analizadas.

4.3.7.2. Espectroscopia infrarroja de transmisión con adsorción de di-tert-butil-piridina (FTIR-DTBP_y)

La adsorción de 2,6-di-tert-butil-piridina (DTBP_y) sobre los centros ácidos de una zeolita con sistemas de canales de 10 MR o inferiores y su posterior caracterización mediante FTIR, permite determinar la cantidad de centros ácidos Brønsted localizados en su superficie externa [48, 50]. En este trabajo se ha empleado esta técnica para determinar la disminución relativa de la concentración de centros ácidos Brønsted externos en las zeolitas sililadas respecto a la zeolita Z80 de partida a partir de las respectivas áreas de la banda IR a 1616 cm⁻¹ (normalizada a peso de muestra) asociada a la vibración del anillo aromático de la molécula de DTBP_y protonada (DTBP_yH⁺).

Las medidas FTIR-DTBP_y se realizaron en un espectrómetro *Nicolet 710 FT-IR* utilizando pastillas autoconsistentes de 10 mg/cm² previamente deshidratadas durante 12 h a 400°C y vacío dinámico de 10⁻² Pa. Posteriormente, las pastillas se pusieron en contacto con una atmósfera saturada en DTBP_y a la temperatura de 150°C durante 12 min. A continuación, se aplicó vacío durante 1 h a 150°C y se adquirieron los espectros a temperatura ambiente.

4.4. Ensayos catalíticos

4.4.1. Sistema de reacción

El sistema de reacción utilizado para las reacciones catalíticas consiste en un reactor continuo de lecho fijo, diseñado y construido por el Instituto de Tecnología Química (ITQ). En la Figura 15, se muestra un esquema simplificado del sistema de reacción, que se compone de tres partes: sección de alimentación, zona de reacción y zona de análisis de los productos.

La sección de alimentación está compuesta por caudalímetros másicos para gases: uno para el Ar puro (usado en el pretratamiento del catalizador) y otro para una mezcla de syngas y Ar (utilizado como patrón interno) en la proporción volumétrica CO:H₂:Ar = 30:60:10. Estos caudalímetros están seguidos por dos válvulas anti-retorno aguas abajo, un manómetro hidráulico y una válvula de seguridad conectada a una salida de venteo. Los gases se suministran mediante balas de gas de alta presión conectadas a sus respectivos caudalímetros. La zona de reacción se divide en dos partes: un reactor de lecho fijo tubular con un diámetro interno de 13.0 mm, fabricado en acero inoxidable 310, y una línea de *by-pass* que permite desviar los gases alimentados, evitando que circulen por el reactor. El reactor se calienta mediante dos resistencias de 600 W de potencia, controladas de forma independiente por dispositivos electrónicos (*Philips KS40*) con ajuste PID. Para registrar las temperaturas, el reactor cuenta con una vaina para termopares en su interior, ubicada a lo largo del eje central. Esta vaina, fabricada en acero inoxidable 316, tiene un diámetro externo de 3 mm y recorre longitudinalmente el reactor. En su interior, se colocan tres termopares tipo K (aleación *Inconel*® 600, diámetro 0,5 mm), de modo que sus extremos de medida están

equidistantes a lo largo de toda la longitud del lecho catalítico. El punto de medida de los sistemas de control PID asociados con las resistencias calefactoras superior e inferior corresponde a los termopares superior e inferior, respectivamente. En cambio, el termopar central no está incorporado en ningún sistema de control y se utiliza como sonda móvil para registrar la temperatura en cualquier punto del lecho catalítico durante la operación. Este sistema de control de temperaturas por dos puntos permite realizar las reacciones prácticamente sin gradientes longitudinales de temperatura. La línea de *by-pass* se utiliza para desviar los gases alimentados y evitar que pasen por el reactor. Esta línea está conectada directamente a la válvula de regulación de presión BPR (del inglés, *Back Pressure Regulator*). La zona de recogida y análisis de los productos de reacción incluye, en primer lugar, la válvula de regulación de presión BPR, una línea que conecta el reactor con el equipo de cromatografía de gases, y una línea de venteo. Las líneas desde el reactor hasta el cromatógrafo se mantienen calefactadas en el rango de temperaturas de 175-200°C para evitar la condensación de productos. Además, hay una línea auxiliar de N₂ de baja presión que se utiliza para purgar la línea que conecta la válvula de regulación de presión del reactor con el cromatógrafo de gases.

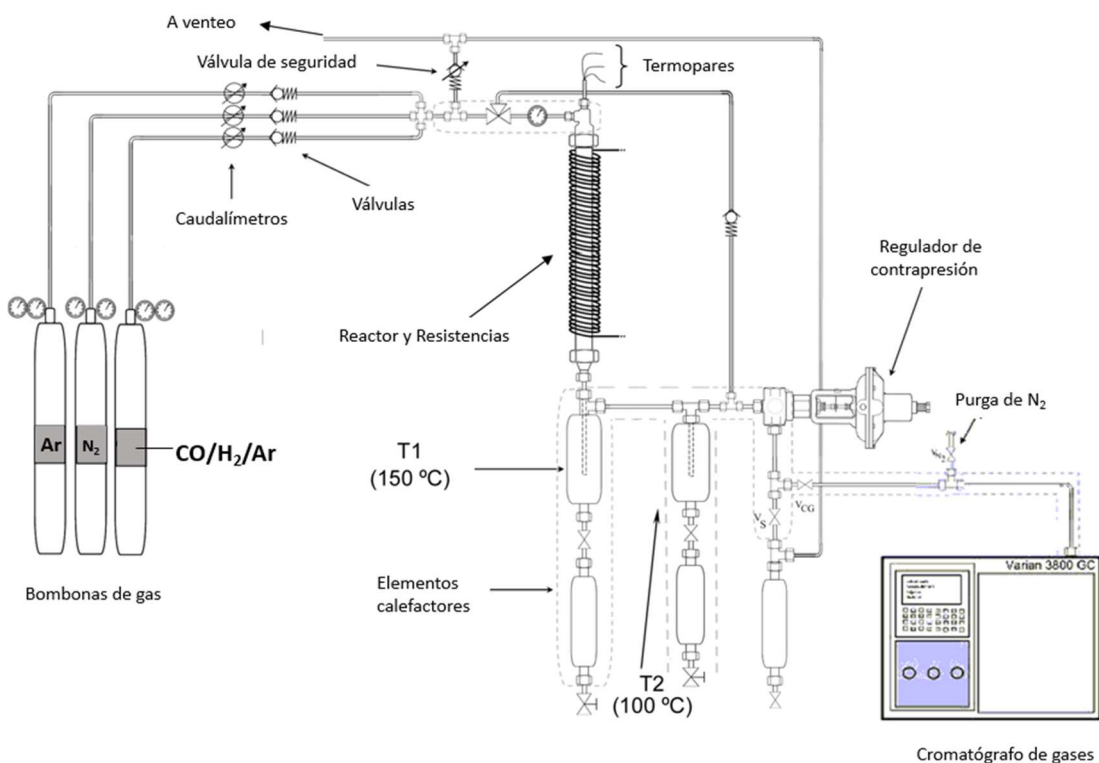


Figura 15: Sistema de reacción empleado en la conversión de syngas a aromáticos.

4.4.2. Procedimiento experimental de los ensayos catalíticos

4.4.2.1. Carga del reactor

Los ensayos catalíticos se realizaron utilizando 1.0 g de catalizador bifuncional con una relación másica óxido:zeolita de 1:1. Los pellets, con una granulometría de 0.20-0.40 mm, se diluyeron en SiC (inerte) con un tamaño de pellet de 0.60-0.80 mm hasta alcanzar un volumen total de lecho de 5 cm³. Antes de cargar el catalizador, se colocó una capa de lana de cuarzo de 1 cm de espesor sobre la rejilla del lecho.

Para asegurar la homogeneidad del lecho catalítico y evitar diferencias en la concentración volumétrica local de catalizador, la carga del lecho se realizó en etapas, cada una conteniendo mezclas de catalizador y SiC en la proporción adecuada. Una vez sellado el reactor, se sometió a una prueba de estanqueidad alimentando Ar hasta una presión total de 3.0 MPa, considerándose el sistema estanco cuando la presión permanecía constante durante al menos 10 minutos.

4.4.2.2. Tratamiento térmico del catalizador

Antes de la reacción, el catalizador se pretrató en una corriente de gas inerte, Ar en particular, a 400°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min a presión atmosférica, con una velocidad espacial de gas (GHSV) de 200 mL/(g·h). Después del tratamiento térmico, el reactor se enfrió hasta 100°C y se mantuvo en estas condiciones hasta el inicio de la reacción, generalmente al día siguiente del tratamiento.

4.4.2.3. Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron a una temperatura de 400°C, una presión de 3.0 MPa y una velocidad espacial (GHSV), referida a la masa del componente óxido, de 8.5 L_{syngas}/(g_{óxido}·h), alimentando una mezcla gaseosa compuesta por un 90% de syngas (relación molar H₂/CO = 2) y un 10% de Ar, utilizado como patrón interno para los análisis cromatográficos en línea. Durante los primeros minutos tras el inicio de la alimentación de syngas en las condiciones de reacción, se verificó la ausencia de gradientes de temperatura midiendo el perfil de temperatura a lo largo del eje longitudinal del lecho catalítico mediante el termopar central de lectura, y se asumió una desviación máxima respecto a la temperatura de reacción (400°C) de ±2°C. Los experimentos catalíticos tuvieron una duración aproximada de 7-8 horas, con análisis de los productos de reacción realizados aproximadamente cada 1.5 horas, desviando la corriente de salida del reactor al cromatógrafo de gases acoplado en línea.

4.4.2.4. Análisis de productos

Para el análisis de los productos de reacción se utilizó un cromatógrafo de gases Varian 450GC, conectado en línea con el reactor. Este equipo cuenta con un sistema de tres columnas empaquetadas, una columna capilar y dos detectores: un detector de conductividad térmica (TCD,

Thermal Conductivity Detector) y un detector de ionización de llama (FID, *Flame Ionization Detector*). El sistema de columnas, que incluye un tamiz molecular 13X y dos columnas Porapak HaysepQ conectadas al detector TCD, permite separar y cuantificar los gases permanentes (CO, CO₂, Ar y CH₄), así como otros productos de reacción como CH₃OH y DME. La columna capilar (CP-Sil 5 CB, 25 m), conectada al detector FID, permite analizar compuestos oxigenados como CH₃OH, DME e hidrocarburos desde C₁ hasta C₂₀, discriminando entre n-parafinas, iso-parafinas, n-olefinas, iso-olefinas, alcoholes de cadena larga y otros compuestos oxigenados. Todos los productos de reacción fueron previamente identificados mediante el análisis de patrones comerciales. Los productos analizados en línea con el sistema de reacción se inyectaron directamente en forma gaseosa mediante *loops* de inyección en los canales de los detectores TCD y FID.

La interpretación cuantitativa de los resultados cromatográficos se realizó utilizando Ar como gas de referencia interna en el detector TCD. La conversión de CO para un análisis cromatográfico se calculó a partir de las relaciones de las áreas de los picos de CO y Ar (A_{CO}/A_{Ar}) en el detector TCD, tanto en la corriente de alimentación (en ausencia de reacción) como en la de productos, según la ecuación 4:

$$X_{CO}(\%) = \frac{\dot{n}_{CO}^{in} - \dot{n}_{CO}^{out}}{\dot{n}_{CO}^{in}} \cdot 100 = \frac{\left[\frac{A_{CO}}{A_{Ar}}\right]_{Alim.} - \left[\frac{A_{CO}}{A_{Ar}}\right]_{Análisis}}{\left[\frac{A_{CO}}{A_{Ar}}\right]_{Alim.}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4})$$

donde X_{CO} denota la conversión de CO, \dot{n}_{CO} representa el caudal molar de CO a la entrada (in) y a la salida (out) del reactor, A corresponde al área bajo el pico cromatográfico de CO o Ar, y los subíndices "Alim." y "Análisis" se refieren a la corriente de alimentación (en ausencia de conversión catalítica) y a la corriente de productos durante el experimento catalítico, respectivamente.

Para calcular el flujo molar de cada uno de los gases detectados en el canal del TCD ($i = \text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$) a la salida del reactor, se utilizó como referencia el caudal molar de Ar introducido en la alimentación, conforme a la ecuación 5:

$$\dot{n}_i^{out} = \left[\frac{A_i/A_{Ar}}{f_{i(Ar)}} \right]_{TCD} \cdot 2 \cdot \dot{n}_{Ar}^{in} \quad (\text{Ec. 5})$$

donde $f_{i(Ar)}$ es el factor de respuesta cromatográfico molar, para el canal del TCD, del compuesto i respecto del Ar.

El caudal molar de cada uno de los productos de reacción detectados en el canal del detector FID se determinó utilizando como referencia el caudal molar de CH₄, calculado en el canal del detector TCD según la ecuación 6. Para esto, se empleó el cociente de áreas cromatográficas en el canal

del FID, así como el factor de respuesta cromatográfico másico del compuesto i respecto al CH_4 ($f_{i(\text{CH}_4)}$) y los correspondientes pesos moleculares (PM):

$$\dot{n}_i^{out} = \left[\frac{A_i/A_{\text{CH}_4}}{f_{i(\text{CH}_4)}} \right]_{TCD} \cdot \frac{PM_{\text{CH}_4}}{PM_i} \cdot \dot{n}_{\text{CH}_4}^{out} \quad (\text{Ec. 6})$$

Los factores de respuesta de los compuestos detectados en el TCD, en relación con el Ar, se determinaron experimentalmente mediante la inyección de muestras gaseosas desde cilindros presurizados que contenían mezclas certificadas de gases (Abelló-Linde). Todos los factores de respuesta utilizados en el detector TCD fueron calculados en base molar.

Los factores de respuesta para los compuestos oxigenados detectados en el FID se obtuvieron experimentalmente mediante la inyección de muestras patrón líquidas que contenían los compuestos oxigenados, agrupados por similitud química, y n-heptano. Estas muestras fueron preparadas pesando compuestos comerciales de pureza conocida (>97%) en un proceso llevado a cabo bajo refrigeración con hielo y ordenado por volatilidad para minimizar la evaporación y el error asociado. La preparación de las mezclas patrón se realizó por triplicado, utilizando tres proporciones relativas diferentes, y los factores de respuesta respecto al n-heptano se obtuvieron promediando los tres resultados experimentales ($\sigma < 10\%$). Los factores de respuesta obtenidos en relación con el n-heptano se convirtieron en factores de respuesta relativos al CH_4 , utilizando el valor de referencia del n-heptano (CH_4) para los detectores FID. Para los hidrocarburos no oxigenados, se utilizaron los factores de respuesta relativos al CH_4 recopilados en la literatura, con un valor de $1 \pm 0,04$ en todos los casos. Todos los factores de respuesta empleados para el detector FID se calcularon en base másica.

La selectividad al producto i , expresada en base molar de carbono, se determinó mediante el cálculo de los caudales molares para cada uno de los productos i a la salida del reactor, junto con el número de átomos de carbono en la molécula del producto i ($N(\text{C})_i$), conforme a la ecuación 7:

$$S_i(\%) = \left[\frac{\dot{n}_i^{out} \cdot N(\text{C})_i}{\sum_i (\dot{n}_i^{out} \cdot N(\text{C})_i)} \right] \cdot 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

Para cada análisis, el balance de materia en base carbono (B.C.) se determinó mediante la contabilización de los átomos de carbono que abandonan el reactor en forma de productos o CO no convertido, según los cálculos cromatográficos. Este resultado se comparó con el flujo molar de carbono alimentado como CO en la mezcla de reactivos, como se describe en la ecuación 8:

$$B.C.(\%) = \left[\frac{\sum_i (\dot{n}_i^{out} \cdot N(\text{C})_i)}{\dot{n}_{\text{CO}}^{in}} \right] \cdot 100 \quad (\text{Ec. 8})$$

Todos los productos se analizaron en línea y los balances de carbono alcanzaron valores del $100 \pm 2\%$ en todos los experimentos incluidos en este TFM.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización físico-química de los materiales

5.1.1. Óxido Zn-ZrO₂

5.1.1.1. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

En la Figura 16 se presenta el difractograma de rayos X del óxido de circonio tras la incorporación de Zn y calcinación final (Zn-ZrO₂).

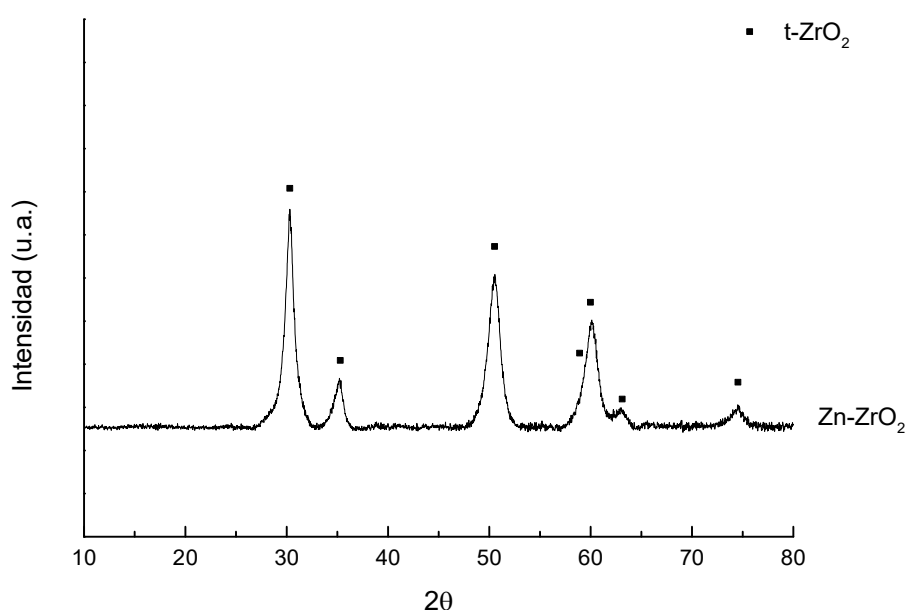


Figura 16: DRX del óxido Zn-ZrO₂.

Como se observa en la Figura 16, el óxido obtenido presenta únicamente la fase tetragonal del ZrO₂. Además, no se observa ningún pico de difracción perteneciente al ZnO, lo que indica una elevada dispersión del Zn en el ZrO₂ debido posiblemente a la baja concentración del éste en el óxido final ($Zn/Zr = 1/50$).

Se ha calculado el tamaño de cristal mediante la ecuación Scherrer a partir del pico de difracción más intenso ($2\theta \approx 28.3^\circ$) perteneciente a la fase cristalina tetragonal del ZrO₂, siendo éste de 10 nm.

5.1.1.2. Análisis químico por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Los resultados de análisis químico por ICP-OES mostraron unos porcentajes en peso de Zn y Zr de 0.688 y 46.022, respectivamente, lo que corresponde a una relación molar Zn/Zr de 1/48 (0.0209), valor muy próximo al nominal (1/50).

5.1.1.3. Fisorción de nitrógeno

De acuerdo a los resultados de fisorción de nitrógeno, el óxido Zn-ZrO₂ obtenido mediante el método de síntesis empleado en este estudio es un sólido mesoporoso, con un valor de área BET de 158 m²/g, un volumen de poro de 0.282 cm³/g, y un diámetro de poro medio de 7.2 nm.

5.1.2. Zeolita ZSM-5

5.1.2.1. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

En la Figura 17 se presentan los difractogramas de rayos X de la zeolita comercial en forma protónica (Z80) y de esta misma zeolita sometida a 1, 3 y 5 ciclos de sililación.

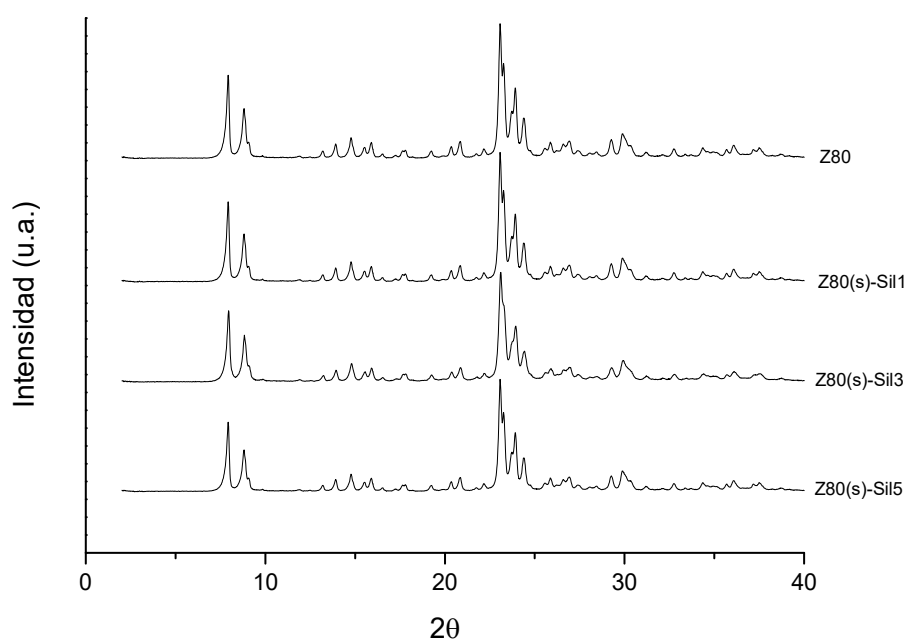


Figura 17: Difractogramas de rayos X de la zeolita comercial de partida (Z80) y tras los diferentes ciclos de sililación.

En esta figura se observa que tras los tratamientos de sililación la zeolita conserva su estructura cristalina. Además, a medida que aumenta el número de ciclos de sililación se observa un ligero descenso en la intensidad de los picos de difracción de la zeolita. Este descenso en la intensidad

no está relacionado con una pérdida de cristalinidad, sino que se debe a un efecto de dilución ya que, como se ha comentado en la parte experimental correspondiente, en cada ciclo de sililación se introduce una cantidad de Si equivalente a un 4% en peso de SiO₂.

Por otra parte, en la Figura 18 se presentan los difractogramas de rayos X de la zeolita modificada con 3 ciclos de sililación y posterior incorporación de 1, 2, 3 y 4% en peso (nominal) de Mg.

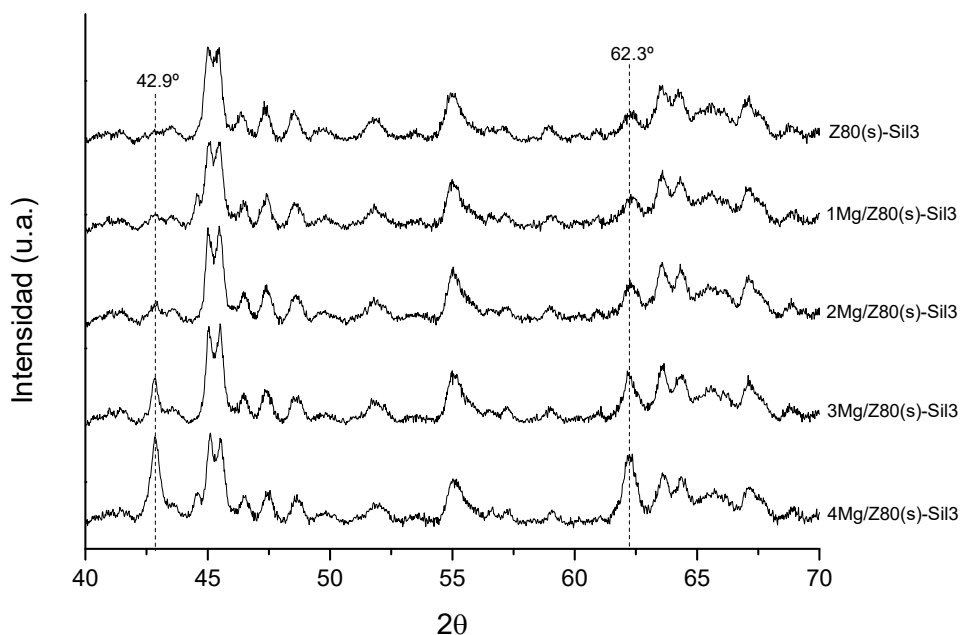


Figura 18: Difractogramas de rayos X para las zeolitas modificadas con Mg.

Tras la incorporación de Mg, y a medida que se incrementa su contenido en la zeolita, se observan dos nuevos picos de difracción a valores de 2θ de 42.9° y 62.3°, este último solapado con uno de las reflexiones asociadas a la zeolita ZSM-5, que son más intensos cuanto mayor es la cantidad de Mg incorporada. Estos picos de difracción corresponden al óxido MgO [51,52,53]. Según la base de datos que dispone el ITQ se puede afirmar que los picos a 42.9° y 62.3° corresponden, respectivamente, a los planos cristalinos (200) y (220) de la fase cristalina cúbica del MgO (JCPDS 043-1022). Estos dos picos pertenecientes al óxido MgO son los más intensos y el resto de los picos de difracción pertenecientes a esta fase cristalina no se pueden diferenciar debido a la presencia de los picos de difracción de la zeolita.

Se ha calculado mediante la ecuación de Scherrer el tamaño de cristal promedio para la muestra de mayor contenido en Mg (4%), obteniéndose un valor de aproximadamente 25 nm.

En la literatura está reportado [54] que no se observa ningún pico de difracción correspondiente al óxido MgO hasta contenidos de un 10 % en peso de MgO empleando el mismo método de

impregnación y el mismo precursor de Mg (humedad incipiente y $Mg(NO_3)_2$). Sin embargo, la ZSM-5 empleada en este artículo [8] no está sometida a ningún ciclo de sililación previo a la incorporación de Mg. En nuestro caso, la capa de SiO_2 amorfa que recubre los cristales de zeolita tras los tratamientos de sililación conduciría a una menor fortaleza de interacción del Mg con la zeolita, favoreciéndose su aglomeración durante los tratamientos de calcinación y, en consecuencia, la formación de cristales de MgO de mayor tamaño sobre la superficie externa.

5.1.2.2. Análisis químico por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

La composición química, determinada por ICP-OES, de la zeolita comercial de partida, de la sililada con 3 ciclos, y de ésta tras la incorporación de diferentes cantidades de Mg se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de análisis químico por ICP-OES de las zeolitas.

Zeolitas	Si (%wt)	Al (%wt)	Si/Al (molar)	Mg (%wt)
Z80	44.403	1.386	30.8	-
Z80(s)-Sil3	43.790	1.216	34.7	-
1Mg/Z80(s)-Sil3	41.364	1.084	34.8	1.17
2Mg/Z80(s)-Sil3	40.310	1.051	34.6	2.20
3Mg/Z80(s)-Sil3	39.102	1.079	34.8	3.32
4Mg/Z80(s)-Sil3	39.264	1.081	34.9	4.21

Los resultados de la Tabla 1 muestran un aumento de la relación Si/Al de 30.8 para la zeolita Z80 a 34.7 después de los 3 ciclos de sililación. Este aumento coincide perfectamente con el valor teórico esperado teniendo en cuenta que con cada ciclo de sililación se incorpora un 4% de SiO_2 . Por otro lado, los porcentajes de Mg obtenidos son ligeramente (entre un 0.2 y un 0.3%) superiores a los valores nominales.

5.1.2.3. Adsorción de nitrógeno

En la Tabla 2 se muestran las propiedades texturales de la zeolita comercial y de sus equivalentes modificadas derivadas de las correspondientes isothermas de adsorción de N_2 . En esta tabla se observa claramente que el tratamiento de sililación provoca una disminución de todos los parámetros medidos y que cuanto mayor es el contenido de Mg mayor es esta disminución. Este descenso está muy probablemente relacionado con un bloqueo parcial de los poros de la zeolita tras cada uno de los tratamientos a los que se somete.

Tabla 2: Propiedades texturales zeolitas.

Zeolitas	A_{BET} (m^2/g)	A_{ext} (m^2/g)	A_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{poro} (cm^3/g)
Z80	389	46	343	0.168	0.257
Z80(s)-Sil3	334	25	309	0.151	0.204
1Mg/Z80(s)-Sil3	309	24	285	0.140	0.194
2Mg/Z80(s)-Sil3	298	22	276	0.136	0.188
3Mg/Z80(s)-Sil3	276	19	257	0.127	0.174
4Mg/Z80(s)-Sil3	262	17	245	0.122	0.168

5.1.2.4. Adsorción de Argón

En la Figura 19 se presentan las isotermas de adsorción de Ar y las correspondientes distribuciones de tamaño de poro para la zeolita original Z80 y la modificada con 3 ciclos de sililación y posterior incorporación de un 3% en peso de Mg (3Mg/Z80(s)-Sil3). En la figura de las distribuciones de poro se observa, en ambas muestras, un pico principal con un máximo a aproximadamente 0.55 nm, que concuerda con el diámetro de microporo esperado para la zeolita ZSM-5 [55, 56, 57]. Además de éste, se aprecia un segundo pico a aprox. 0.85 nm. Según algunos autores, este pico no refleja poros reales en la estructura de la zeolita, asociándolo con una reminiscencia de una transición de fase en relación con la adsorción de argón en zeolitas ZSM-5 altamente silíceas [58].

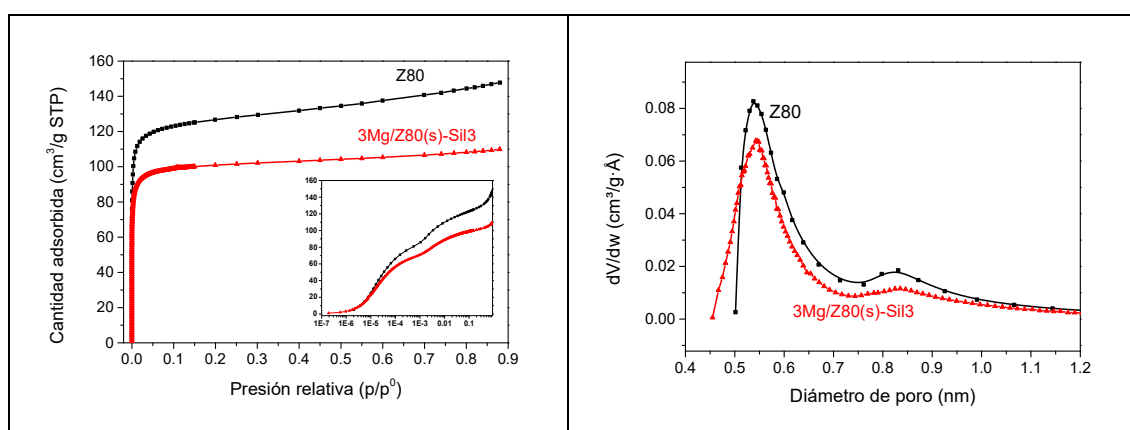


Figura 19: Isotermas de adsorción de Ar (a) y distribuciones de diámetro de microporo (b) para las zeolitas Z80 y 3Mg/Z80(s)-Sil3. La gráfica insertada en (a) es una ampliación de las isotermas en la zona de bajas presiones relativas correspondiente al rango de los microporos.

En cuanto a la zeolita sililada con un 3% de Mg, la isoterma de adsorción de Ar muestra una disminución de la microporosidad respecto a la zeolita Z80, en concordancia con los resultados

de adsorción de N_2 (Tabla 2). Además, la distribución de poro de esta zeolita evidencia la presencia de microporos con diámetro inferior a 0.55 nm.

Los resultados de adsorción de Ar, por tanto, indican una cierta reducción del diámetro medio de microporo en la zeolita ZSM-5 tras los 3 ciclos de sililación y la incorporación posterior de un 3% en peso de Mg.

5.1.2.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al a ángulo mágico (^{27}Al MAS NMR).

En la Figura 20 se muestran los espectros de ^{27}Al MAS NMR para la zeolita de partida Z80, la muestra sililada (3 ciclos) y la sililada con un 3% en peso de Mg.

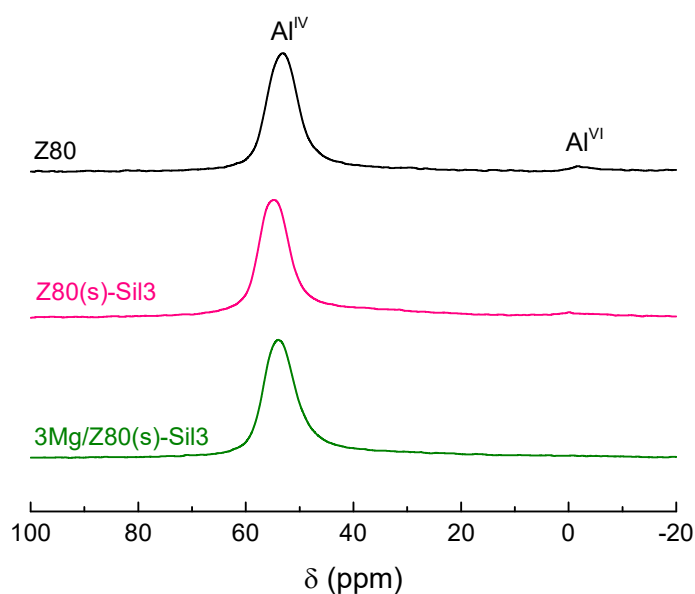


Figura 20: Espectros de ^{27}Al MAS NMR normalizados a la señal de Al tetraédrico.

En todas las muestras se observa una señal intensa a 55 ppm y otra de muy baja intensidad a 0 ppm. La señal a 55 ppm se atribuye a especies de Al coordinadas tetraédricamente en la red cristalina de la ZSM-5, mientras que la señal a 0 ppm se asocia a especies de Al coordinadas octaédricamente fuera de la red cristalina (EFAL) [65, 66]. Del análisis por ^{27}Al MAS NMR puede concluirse que prácticamente todo el Al de la zeolita está en la red y que la cantidad de especies EFAL es prácticamente despreciable.

5.1.2.6. Espectroscopia infrarroja (FTIR) en la zona de grupos hidroxilo

Todos los espectros de IR se han medido tras someter a las muestras a 400°C y vacío (tratamiento previo a las medidas de piridina) y han sido normalizados a peso de muestra.

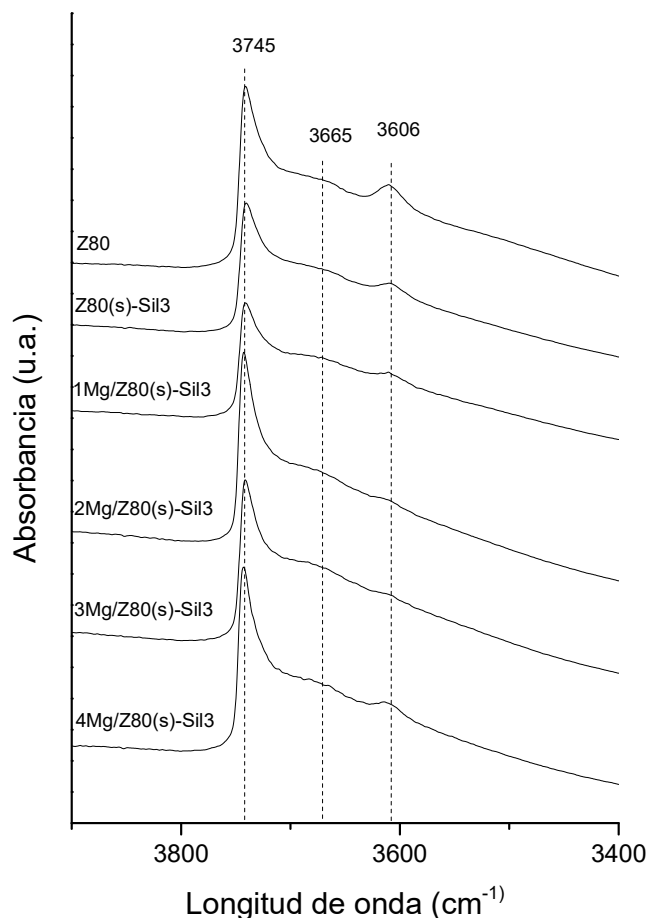


Figura 21: Espectros de IR (400°C/vacío) normalizados a peso de muestra.

Las bandas a 3745 cm^{-1} , 3606 cm^{-1} y 3665 cm^{-1} son características de los grupos silanoles (Si-OH) localizados en la superficie externa de la zeolita, grupos hidroxilo puente (Si-OH-Al) asociados a los centros ácidos Brønsted de la zeolita y especies de aluminio extrarred, respectivamente [59]. En la Figura 21 se observa inicialmente una disminución en la intensidad de la banda situada a 3606 cm^{-1} tras someter a la zeolita a 3 ciclos de sililación. Del mismo modo, tras la incorporación del Mg, la intensidad de esta banda disminuye todavía más de forma que para el 2 y 3 % de Mg apenas se aprecia; sin embargo, en la muestra con un 4% de Mg esta banda aumenta respecto del resto de muestras con Mg. Estos resultados indican que los tratamientos de sililación e incorporación de Mg modifican la concentración de grupos -OH asociados a centros ácidos Brønsted. El efecto de las diferentes modificaciones en las propiedades ácidas de la zeolita Z80 se discutirá con más detalle en los siguientes apartados en base a las medidas de FTIR-Py y FTIR-DTBPpy. Por otra parte, los espectros de la Figura 21 muestran que los grupos -OH

relacionados con Al extrarred (banda a 3665 cm^{-1}) se ven poco afectados por los diferentes tratamientos post-síntesis realizados a la zeolita Z80.

5.1.2.6.1. Espectroscopia infrarroja de transmisión con adsorción de piridina (FTIR-Py)

En la Figura 22 se muestran los espectros FTIR de piridina adsorbida para la zeolita original Z80 y las modificadas obtenidos a una temperatura de desorción de piridina de 250°C . En ellos se observan las bandas a 1545 y 1455 cm^{-1} características de piridina adsorbida sobre centros ácidos Brønsted y Lewis, respectivamente [62, 63]. Cabe mencionar que la acidez de tipo Lewis en zeolitas formadas por Si y Al está generalmente relacionada con la presencia de especies de Al extrarred (EFAL). Los resultados cuantitativos, incluyendo la relación de centros Lewis/Brønsted, se presentan en la Tabla 3.

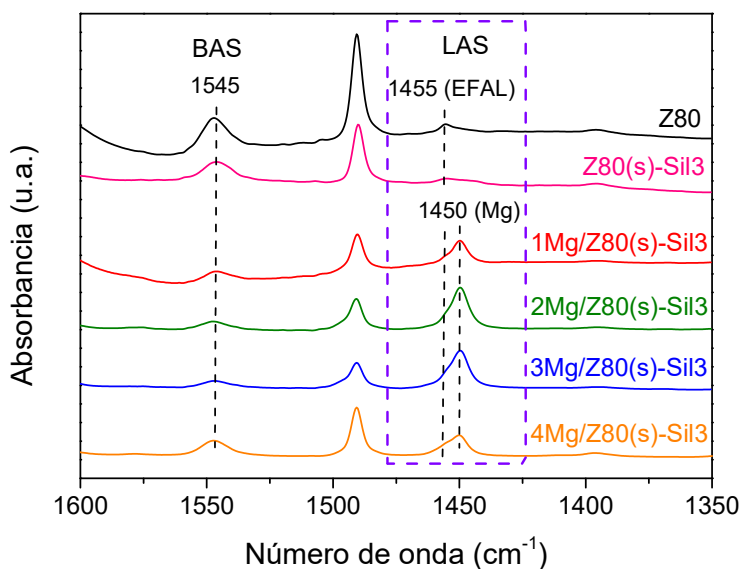


Figura 22: Espectros de FTIR-piridina a una temperatura de desorción de 250°C (normalizados a peso de muestra). BAS: centros ácidos Brønsted; LAS: centros ácidos Lewis.

Tabla 3: Acidez Brønsted y Lewis de las zeolitas determinada por FTIR-Py a 250°C.

Zeolita	Densidad de centros ácidos ($\mu\text{mol/g}$)		Relación Lewis/ Brønsted
	Brønsted	Lewis	
Z80	183	15	0.08
Z80(s)-SiI3	97	10	0.10
1Mg/Z80(s)-SiI3	59	58	0.98
2Mg/Z80(s)-SiI3	43	106	2.47
3Mg/Z80(s)-SiI3	35	109	3.11
4Mg/Z80(s)-SiI3	77	71	0.92

Tras los 3 ciclos de sililación, se observa una importante disminución en la cantidad de los centros ácidos Brønsted de 183 a 97 $\mu\text{mol/g}$ (Tabla 3). Esta pérdida de acidez Brønsted se debe principalmente a la pasivación de los centros ácidos en la superficie externa y en la boca del poro de la zeolita por la capa de SiO_2 amorfa generada tras los ciclos de sililación con TEOS. Por otra parte, tanto la zeolita Z80 como la sililada Z80(s)-SiI3 presentan una baja y similar concentración de centros ácidos Lewis asociados a EFAL (banda a 1455 cm^{-1}), en concordancia con la baja intensidad de la señal a ~ 0 ppm observada en sus respectivos espectros de ^{27}Al MAS NMR (Figura 20).

Por otra parte, la incorporación de Mg en una concentración de hasta el 3% en peso en la zeolita sililada Z80(s)-SiI3 dio lugar a una disminución gradual de la densidad de centros ácidos Brønsted de 97 a 35 $\mu\text{mol/g}$, mientras que para la zeolita con un 4% en peso de Mg este valor aumentó hasta 77 $\mu\text{mol/g}$. Como se aprecia en la Tabla 3, la densidad de centros ácidos Lewis experimentó la tendencia contraria con el % de Mg incorporado, es decir, aumentó hasta un 3% de Mg de 10 a 109 $\mu\text{mol/g}$ y disminuyó hasta 71 $\mu\text{mol/g}$ para la muestra con un 4% de Mg. En este punto cabe señalar que el aumento en la acidez Lewis observado tras la incorporación de Mg en la zeolita está directamente relacionado con la aparición de una nueva banda en el espectro de FTIR-Py a aprox. 1450 cm^{-1} (Figura 22) que se ha atribuido a centros ácidos Lewis asociados a especies Mg^{2+} [64]. La presencia de estas especies puede considerarse como una evidencia del intercambio parcial de H^+ por Mg^{2+} durante la etapa de impregnación con el precursor de Mg, y por tanto de la presencia de estos cationes en el interior de los canales de la zeolita, y explicaría la disminución en la acidez Brønsted (H^+) que tiene lugar tras la incorporación de Mg. Teniendo en cuenta esto, las variaciones en la densidad de centros ácidos Brønsted y Lewis observadas al variar la cantidad de Mg sugerirían un grado de intercambio de H^+ por Mg^{2+} creciente al aumentar la concentración de Mg del 1 al 3% en peso, seguido por una disminución del mismo cuando la cantidad de Mg se incrementa al 4% en peso.

5.1.2.6.2. Espectroscopia infrarroja de transmisión con adsorción de di-tert-butil-piridina (FTIR-DTBPv)

La adsorción de DTBPv en zeolitas seguida por FTIR da lugar a unas bandas a aprox. 3367 y 1616 cm^{-1} que se asignan a la vibración del grupo N-H y del anillo aromático de la DTBPv protonada (DTBPvH⁺), respectivamente. y pueden ser usadas para evaluar cuantitativamente la concentración de los centros ácidos Brønsted (BAS) accesibles en la superficie externa de la zeolita [60, 61]. Como se ha indicado en el correspondiente apartado experimental, en este TFM se ha usado la banda a 1606 cm^{-1} para analizar la variación relativa en la concentración de centros ácidos Brønsted externos en la zeolita Z80 tras someterla a 1, 3 y 5 ciclos de sililación. Los espectros FTIR-DTBPv registrados a 150°C para estas muestras se presentan en la Figura 23.

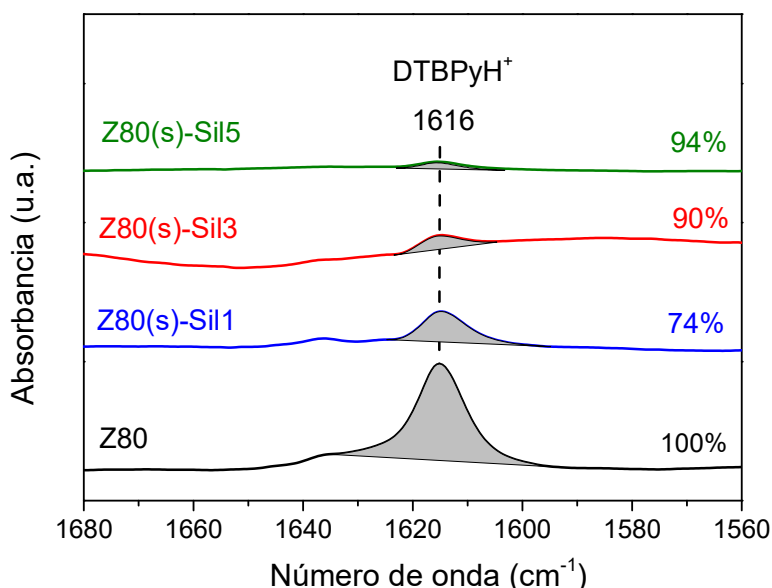


Figura 23: Espectro IR-DTBPv a 150°C normalizado a peso de muestra para las zeolitas Z80 y las sometidas a 1, 3 y 5 ciclos de sililación. Los valores mostrados a la derecha de la figura representan los % de BAS externos pasivados tras los diferentes ciclos de sililación relativos a la zeolita Z80.

A partir de la integración de las áreas de la banda a 1606 cm^{-1} se ha determinado que, tras 1, 3 y 5 ciclos de sililación, se han neutralizado el 74%, 90% y 94%, respectivamente, de los centros ácidos Brønsted externos presentes inicialmente en la zeolita Z80.

5.1.2.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Figura 24 muestra los espectros XPS en la región del Mg 1s para las zeolitas impregnadas con diferente concentración de Mg. Por otra parte, debe señalarse que no se detectó la presencia, en una concentración significativa, de Al debido a que, como ya se ha comentado, estas zeolitas previamente sililadas contienen una capa de SiO₂ amorfa recubriendo prácticamente la totalidad de la superficie externa de los cristales.

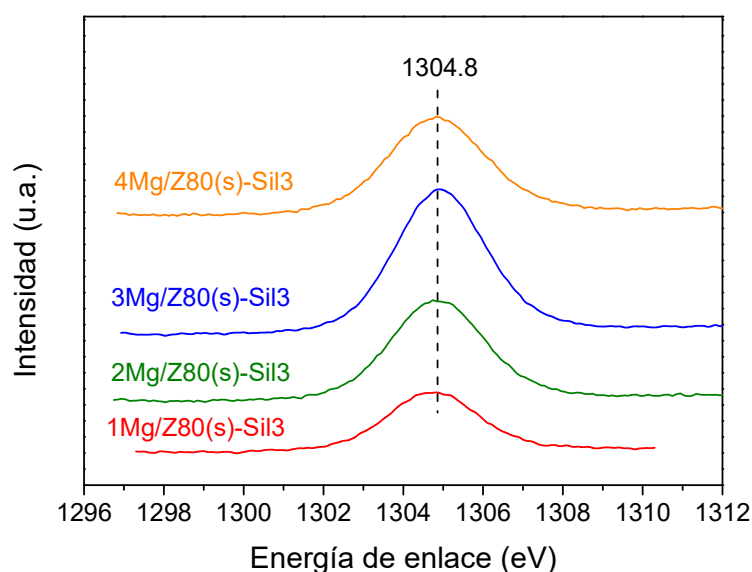


Figura 24: Espectros Mg 1s de todas las zeolitas impregnadas con Mg.

Para todas las muestras analizadas, la energía de enlace del Mg 1s se encuentra alrededor de 1304.8 eV (Figura 24), lo que indica que el Mg se encuentra como MgO en la superficie de estas zeolitas. No obstante, este valor es ligeramente superior al determinado para un MgO másico (bulk) (1303.9 ± 0.3 eV [67, 68, 69]), lo que puede atribuirse al carácter nanométrico de las partículas de MgO en estas zeolitas, tal como se observó por DRX (Figura 18). Las concentraciones de O, Si y Mg determinadas por XPS se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Porcentajes en peso determinados por XPS.

Zeolitas	O (% peso)	Si (% peso)	Mg (% peso)
1Mg/ Z80(s)-Sil3	19.479	13.304	67.216
2Mg/Z80(s)-Sil3	14.820	11.458	73.722
3Mg/Z80(s)-Sil3	12.322	9.239	78.439
4Mg/Z80(s)-Sil3	12.670	6.603	80.728

Como se aprecia en la tabla, la concentración de Mg en superficie aumentó progresivamente con el contenido en Mg, mientras que la de Si experimentó la tendencia opuesta, lo que indica una mayor relación superficial Mg/Si cuanto mayor es la cantidad de Mg incorporada. No obstante, es interesante resaltar en el incremento en la relación atómica Mg/Si en superficie es

prácticamente lineal hasta un contenido en Mg del 3%, aumentando de forma exponencial al pasar de un 3 a un 4% en peso de Mg, tal como se observa en la Figura 25.

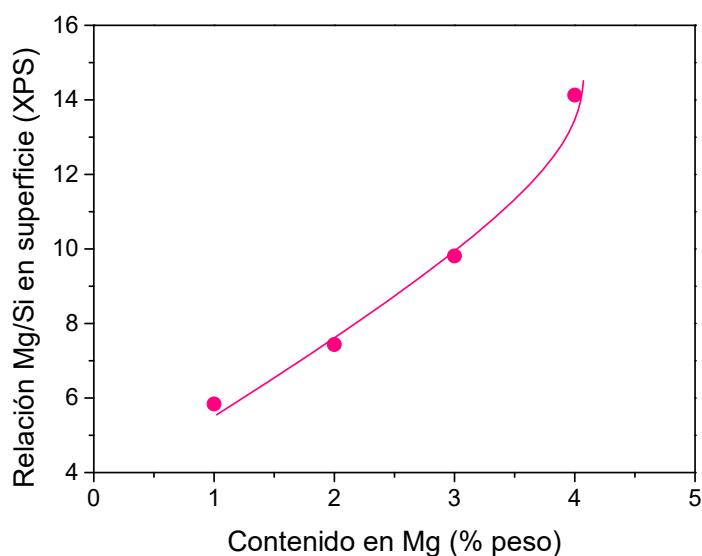


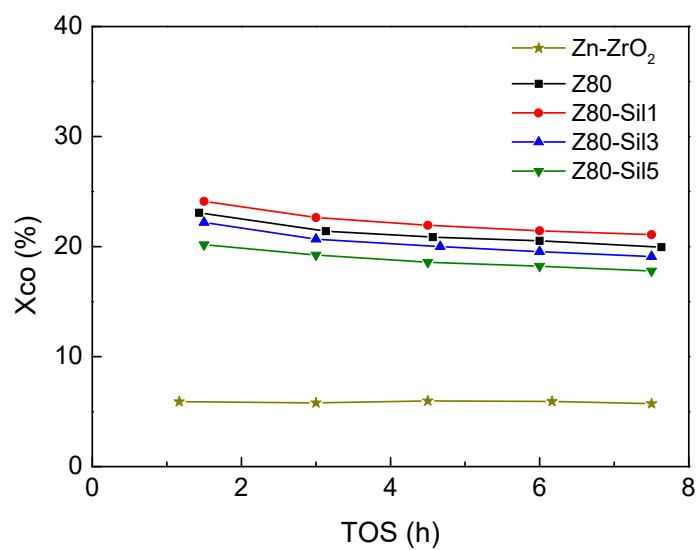
Figura 25: Variación de la relación atómica Mg/Si en superficie (XPS) en función del contenido en Mg.

La tendencia evidenciada en la Figura 25 sugiere un incremento en la proporción de especies de MgO depositadas en la superficie externa de los cristales de zeolita al aumentar el % de Mg de 3 a 4% en peso. Este hecho podría estar relacionado con la menor densidad de centros ácidos Lewis y mayor de centros ácidos Brønsted en la zeolita con un 4% de Mg respecto a la del 3% de Mg, según se evidenció anteriormente mediante FTIR-Py (Tabla 3), y que sugiere una menor cantidad de especies Mg^{2+} ocupando posiciones de intercambio iónico en el interior de los canales en la zeolita con mayor % de Mg.

5.2. Resultados catalíticos

Las condiciones de reacción empleadas en este estudio son las siguientes: $T = 400^{\circ}C$; $P = 30$ bar; relación molar $H_2/CO = 2$ y $GSHV = 8.5$ $L_{syngas}/(g_{ox}\cdot h)$. En estas condiciones, todos los catalizadores óxido-zeolita presentaron una ligera pérdida de conversión de CO con el tiempo de reacción (TOS), especialmente durante las primeras 3 horas, tendiendo a alcanzar un estado *pseudo*-estacionario a medida que aumenta el TOS (Figura 26). Para simplificar, de ahora en adelante los catalizadores bifuncionales se nombrarán atendiendo únicamente a la nomenclatura de la zeolita correspondiente.

a)



b)

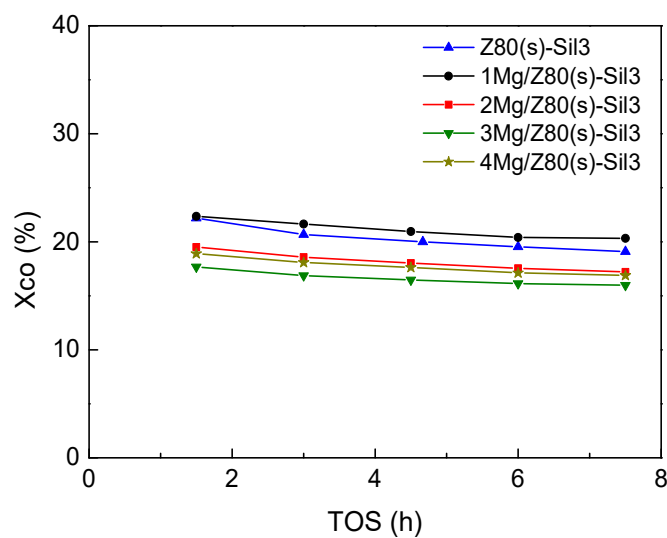


Figura 26: Conversión de CO en función del TOS para los catalizadores bifuncionales de la serie de zeolitas sometidas a distintos ciclos de sililación (a) y la de zeolitas con diferentes contenidos en Mg (b). A efectos comparativos, en la gráfica (a) se han incluido también los resultados para el óxido Zn-ZrO₂ sin zeolita.

En los siguientes apartados se discutirá el efecto del número de ciclos de sililación y del contenido en Mg en base a los valores medios de los 3 últimos análisis (TOS entre 4 y 8 h) correspondientes al estado *pseudo*-estacionario.

5.2.1. Influencia del número de ciclos de sililación

En la Tabla 5 se muestra la conversión y las selectividades para la reacción llevada a cabo solamente con el óxido (Zn-ZrO₂) y para los catalizadores híbridos óxido-zeolita basados en la zeolita Z80 y las sometidas a distintos ciclos de sililación.

Tabla 5: Conversión, selectividades globales y distribución de productos en la fracción hidrocarburos. La fracción C₅₊ corresponde a hidrocarburos alifáticos con 5 o más átomos de carbono.

Catalizador	Xco (%)	Sel. CO ₂ (%C)	Sel. Ox. (%C)	Fracción HCs (%C)				
				C ₁	C ₂ -C ₄ ⁼	C ₂ -C ₄ ⁰	C ₅₊	Arom.
Zn-ZrO ₂	5.9	47.2	30.2	49.3	30.0	10.1	10.6	0.0
Z80	20.4	48.7	0.0	1.8	1.7	17.6	4.8	74.1
Z80(s)-Sil1	21.5	49.6	0.0	1.7	1.8	15.6	4.2	76.7
Z80(s)-Sil3	18.5	51.2	0.0	2.4	5.5	19.0	7.6	65.5
Z80(s)-Sil5	18.2	49.9	0.0	2.4	10.9	18.3	12.1	56.3

Tabla 6: Distribución de productos en la fracción aromáticos (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, X = xilenos, PX = para-xileno).

Catalizador	Distribución		Distribución BTEX (%peso)				PX/X (%)
	Arom. (%C)		B	T	EB	X	
	BTEX	A ₉₊					
Z80	18.7	81.3	1.6	10.6	0.8	87.0	25.3
Z80(s)-Sil1	24.0	76.0	1.3	9.7	0.8	88.2	36.0
Z80(s)-Sil3	57.1	42.9	1.4	11.3	1.6	85.7	36.8
Z80(s)-Sil5	56.7	43.3	1.8	12.6	2.7	83.0	45.5

Inicialmente, si no se utiliza ningún componente ácido, la conversión es del 6 % y la mayoría de los productos formados (sin tener en cuenta el CO₂, cuya selectividad es de aproximadamente 50% en todos los casos) son oxigenados (metanol/DME principalmente) e hidrocarburos de cadena corta (C₁-C₄). Cuando este óxido se combina con la zeolita H-ZSM-5, se produce un aumento considerable de la conversión y, al mismo tiempo, la distribución de productos cambia drásticamente desapareciendo los compuestos oxigenados y dando lugar a la formación de aromáticos como los compuestos mayoritarios en la fracción de hidrocarburos.

Inicialmente, cuando se emplea la zeolita comercial en su forma protónica (Z80), se obtiene una conversión del 20%. Posteriormente, cuando se emplea la zeolita con un único ciclo de sililación la conversión aumenta 1 punto y a medida que se aumenta el número de ciclos, se produce un descenso de la conversión. Tal y como está descrito en la literatura, el recubrimiento de la zeolita con SiO₂ generalmente conduce a una pérdida de centros ácidos superficiales e incluso a un

bloqueo parcial de los poros lo que se traduce en una disminución de su actividad catalítica. En el caso de la zeolita llevada a cabo con la zeolita comercial, la selectividad total a aromáticos es del 74% y tras el primer ciclo de sililación (previamente tratada con CTAB) esta selectividad aumenta hasta un 77%. Este aumento de la selectividad a aromáticos que también está acompañado por un ligero aumento en la conversión podría parecer extraño ya que con en el primer ciclo de sililación se está disminuyendo la acidez superficial de la zeolita, sin embargo, el pretratamiento con CTAB provoca un aumento en la acidez superficial de la zeolita por lo que a pesar de que ésta ya ha sido sometida a un ciclo de sililación, su acidez superficial probablemente sea superior a la de la zeolita comercial (Z80) lo que explicaría este aumento en la selectividad total a aromáticos y de la conversión tras el primer ciclo de sililación.

Por otro lado, a medida que se aumenta el número de ciclos de sililación se observa un aumento de las olefinas de cadena corta y una disminución de los aromáticos. Este cambio en la distribución de producto está directamente relacionado con la pérdida de acidez superficial que sufre la zeolita con cada ciclo de sililación (Tabla 3) de forma que cuanto más pasivada se encuentre la superficie externa (mayor número de ciclos de sililación) menor será su acidez y, por tanto, su actividad para la aromatización de los intermedios oxigenados.

Respecto a la distribución de estos compuestos aromáticos, en la Tabla 6 se puede observar claramente el efecto de los tratamientos de sililación. Inicialmente, cuando se emplea la zeolita comercial, la mayor parte de los aromáticos que se forman contienen 9 o más carbonos (los compuestos mayoritarios son los trimetilbencenos). Los tratamientos de sililación cambian esta distribución de producto de forma que con un sólo ciclo de sililación estos cambios no son muy importantes, aunque ya se observa un pequeño efecto.

Con 3 ciclos de sililación se observan cambios importantes en la distribución de aromáticos de forma que los de 9 o más átomos de carbono (A_{9+}) se reducen a la mitad (43% vs 81%) triplicándose los BTEX (19% vs 57%). Finalmente, para 5 ciclos de sililación no se observa ninguna mejora en este aspecto ya que los resultados son prácticamente los mismos a los obtenidos con 3 ciclos. Por tanto, en vista de estos resultados se puede concluir que los tratamientos de sililación minimizan reacciones secundarias como la alquilación limitando el crecimiento de los aromáticos.

Por otro lado, en lo que respecta a la selectividad a PX dentro de la fracción de xilenos, si se emplea la zeolita comercial se obtiene un valor de aproximadamente el 25%. Este valor prácticamente coincide con el que predice el equilibrio termodinámico a la temperatura a la que se han ensayado los catalizadores en este trabajo (24.8% [70]). La sililación provoca un aumento del PX al reducir las reacciones de isomerización y alquilación de forma que para 1 ciclo de sililación se observa un aumento de 10 puntos respecto de la zeolita sin modificar. Con 3 ciclos de sililación apenas cambia este valor y para 5 ciclos se alcanza un máximo del 45%.

En base a todo lo comentado anteriormente y a pesar de que con 5 ciclos de sililación se obtiene una mejor selectividad a PX en la fracción de xilenos, se ha escogido la zeolita con 3 ciclos de sililación para continuar con el estudio debido a que presenta una mayor selectividad a aromáticos totales (Tabla 5) así como una ligera mayor selectividad a BTEX dentro de los aromáticos (Tabla 6) en comparación a la de 5 ciclos de sililación.

5.2.2. Efecto de la incorporación de Mg

En la Tabla 7 se presentan los resultados para la serie de zeolitas sometidas a 3 ciclos de sililación modificadas con distintas cantidades de Mg (xMg/Z80(s)-Sil3).

Tabla 7: Distribución de producto en la fracción de HC's.

Catalizador	Xco (%)	Sel. CO ₂ (%C)	Fracción HCs (%C)				
			C ₁	C ₂ -C ₄ ⁼	C ₂ -C ₄ ⁰	C ₅₊	Arom.
Z80(s)-Sil3	18.5	51.2	2.4	5.5	19.0	7.6	65.5
1Mg/Z80(s)-Sil3	20.6	48.9	2.2	6.3	22.2	13.3	56.0
2Mg/Z80(s)-Sil3	17.7	49.1	3.6	8.1	22.6	13.0	52.7
3Mg/Z80(s)-Sil3	16.2	49.1	2.5	13.8	18.0	12.7	53.0
4Mg/Z80(s)-Sil3	17.3	48.9	2.2	7.1	20.7	12.3	57.7

Tabla 8: Distribución en peso en la fracción aromáticos (B = benceno, T = tolueno, EB = etilbenceno, X = xilenos, PX = para-xileno).

Catalizador	Distribución Arom. (%C)		Distribución BTEX (%peso)				PX/X (%C)
	BTEX	A ₉₊	B	T	EB	X	
1Mg/Z80(s)-Sil3	63.6	36.4	1.3	11.9	1.7	85.1	40.2
2Mg/Z80(s)-Sil3	67.7	32.3	1.5	13.0	2.1	83.4	52.6
3Mg/Z80(s)-Sil3	66.4	33.6	1.7	14.0	2.9	81.4	71.8
4Mg/Z80(s)-Sil3	61.2	38.8	1.5	12.5	1.8	84.2	43.9

La incorporación de Mg no provoca cambios significativos en la conversión disminuyendo ligeramente su valor para las zeolitas al 2-3% respecto de la zeolita que no contiene Mg. Al mismo tiempo, se produce una disminución en la selectividad a aromáticos de casi 10 puntos y ésta sigue disminuyendo 3 puntos más para contenidos del 2-3% de Mg. Finalmente, para la zeolita con un 4% de Mg aumenta superando en 2 puntos los obtenidos con la zeolita al 1% de Mg. Esto podría explicarse en base a los resultados presentados en la Tabla 3 donde se muestran los valores de FTIR-piridina. En esta tabla se observa que, tras la incorporación de un 1% de Mg sobre la zeolita

sililada, se produce un importante descenso de la acidez Brønsted lo que podría explicar el por qué disminuye la selectividad a aromáticos. En el caso de las zeolitas al 2 y 3% de Mg la acidez Brønsted continúa disminuyendo y, justamente para la zeolita con un 4% Mg, se produce un aumento de la acidez Brønsted a valores superiores a las obtenidas con la zeolita al 1% de Mg. Esto puede suponerse que ocurre ya que a pesar de que una parte importante del Mg se encuentra como MgO sobre la capa de sílice externa que se ha generado sobre la superficie de la zeolita tras los tratamientos de sililación, tal y como se observa en los datos obtenidos en DRX y XPS, Figura 18 y Figura 24 respectivamente, gracias a los ensayos de piridina (Figura 22) se puede suponer que hay una parte del Mg como Mg^{2+} que se intercambia con los H^+ de los centros ácidos Brønsted de los canales de la zeolita, suponiendo una disminución de los centros ácidos Brønsted (H^+) y un aumento de los Lewis (Mg^{2+}), tal y como se ha comentado con anterioridad. Esto se puede atribuir gracias a la adsorción de Ar (Figura 19) ya que el estrechamiento de poro se debería a que los cationes Mg sustituidos en los canales tienen un tamaño atómico algo mayor que los protones desencadenando en un estrechamiento del canal y por lo tanto como los diámetros cinéticos de OX y MX son mayores que los de PX (0.680, 0.680 y 0.585 nm, respectivamente). Las velocidades de difusión de moléculas con diámetros cinéticos mayores son más sensibles a los cambios en el tamaño de los poros y por lo tanto como el tamaño de poro de la zeolita es inferior a 0.6 nm, la disminución del tamaño medio de poro de la zeolita inhibirá en mayor medida la difusión del OX y MX respecto a la del PX, conduciendo al aumento observado en selectividad a PX.

Cuando se aumenta el porcentaje de Mg de un 1-3% la banda IR de Lewis al Mg aumenta, produciéndose un aumento progresivo de la cantidad de protones que se intercambian por cationes magnesio dentro de los canales, aumentando la selectividad de PX. A continuación, se observa una disminución al 4% lo cual coincide con los datos de piridina, los cuales indican que se sustituye menos cantidad de Mg^{2+} y va en paralelo con un aumento de los centros ácidos Brønsted y que por lo tanto el canal no se ve reducido (disminución de la selectividad a PX). Esta tendencia de que no disminuya el poro con el 4% está de acuerdo con la gráfica de XPS (Figura 25) donde se muestra la relación Mg/Si y se observa que al incorporar entre un 1-3% de Mg existe una tendencia lineal la cual nos indica que se deposita en la superficie una cantidad proporcional a la que se sustituye en el interior de los poros, efecto que no se observa con el 4% ya que, se ve como hay un aumento exponencial y por lo tanto proporcionalmente hay mucho más MgO en la superficie de la zeolita.

Los resultados de piridina también concuerdan con el resultado obtenido con la zeolita al 4% Mg superando en casi 2 puntos a la del 1% de Mg. De hecho, como se observa en la Figura 27, la selectividad a aromáticos aumenta de forma prácticamente lineal con la concentración de centros

ácidos Brønsted totales determinados por FTIR-Py a la temperatura de 250°C, lo que indica una correlación directa entre ambos parámetros.

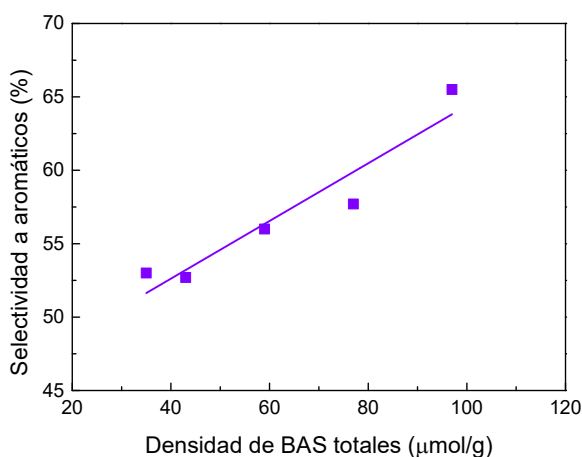


Figura 27: Correlación entre la selectividad a aromáticos y la densidad de centros ácidos Brønsted totales para la serie de zeolitas con distinto contenido en Mg, incluyendo la zeolita sililada sin Mg.

Respecto a la distribución de los aromáticos, la incorporación inicial de Mg favorece la formación de BTEX presentando un valor máximo para la zeolita al 2%. Al mismo tiempo, también provoca un aumento considerable de la proporción de PX en la fracción de los xilenos alcanzando un valor máximo del 72% en la zeolita con un 3% de Mg. En el caso de la zeolita con un 4% de Mg, este valor disminuye hasta un 44% lo que podría estar relacionado con el hecho de que esta zeolita es más ácida y, por tanto, una vez formado el PX es más probable que isomerice a alguno de sus otros isómeros (orto-xileno (OX) o meta-xileno (MX)).

6. CONCLUSIONES

Tras todos los resultados obtenidos, se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha establecido un método de síntesis, tratamientos post-síntesis y preparación del catalizador bifuncional Zn-ZrO₂+H-ZSM-5 selectivo a aromáticos BTX y PX.
- Se ha llevado a cabo una caracterización físico-química y espectroscópica del componente zeolítico con la finalidad de comprender mejor los principios de funcionamiento del catalizador en la reacción de transformación de gas de síntesis en aromáticos (STA).
- Basándonos en lo dicho anteriormente, se obtuvo que la selectividad a aromáticos está directamente relacionada con la cantidad de sitios ácidos Brønsted (BAS) totales en la zeolita.
- También se ha demostrado que alcanzar un alto grado de pasivación, superior al 90%, de los sitios ácidos Brønsted localizados en la superficie externa de los cristales de la zeolita durante el tratamiento de sililación (mediante el método de deposición química líquida, CLD) es esencial para mejorar significativamente la selectividad a la fracción de aromáticos BTX, mejorando levemente la selectividad a PX.
- Además de la efectiva pasivación de la acidez Brønsted externa gracias a la sililación, una sutil reducción del tamaño de los microporos de la zeolita mediante la incorporación de una cantidad óptima (3% en peso) de especies de Mg fue clave para alcanzar una alta selectividad hacia el monómero más valioso, el para-xileno (PX).

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Cheng, K., Kang, J., King, D. L., Subramanian, V., Zhou, C., Zhang, Q., & Wang, Y. (2017). *Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons*. In *Advances in catalysis* (Vol. 60, pp. 125-208). Academic Press.
2. Höök, M., & Tang, X. (2013). *Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review*. *Energy policy*, 52, 797-809.
3. British Petroleum. *BP Statistical Review of World Energy 2012* (2012)
4. Yu, X. (2022, 12 mayo). *La lucha contra las emisiones de carbono: ¿la captura de carbono es la respuesta?* CAS.
5. Kweku, D. W., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K. A., Danso, K. B., Oti-Mensah, E. A., Quachie, A. T., & Adormaa, B. B. (2018). *Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming*. *Journal of Scientific Research and Reports*, 17(6), 1–9
6. García González, M. B., Jordano, P., Barbosa, A., Barriopedro, D., Castillo Sánchez, V. M., Giralt, S., ... & Vicente Serrano, S. M. (2021). *White Paper 7: Global change impacts*.
7. Letcher, T. (Ed.). (2022). *Storing energy: with special reference to renewable energy sources*. Elsevier.
8. United Nations, *Paris Agreement from the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)*, December 12, 2015
9. Hu, J., Zhou, W., Cheng, K., Zhang, Q., & Wang, Y. (2022). *CO Hydrogenation. The Chemical Transformations of C1 Compounds*, 2, 861-907.
10. Zhou, W., Cheng, K., Kang, J., Zhou, C., Subramanian, V., Zhang, Q., & Wang, Y. (2019). *New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO 2 into hydrocarbon chemicals and fuels*. *Chemical Society Reviews*, 48(12), 3193-3228.
11. Q. Zhang, J. Yuan, A. Corma, *Adv. Mater.* 32 (2020) 2002927 (1-31).
12. X. Pan, F. Jiao, D. Miao, X. Bao, *Chem. Rev.* 121 (2021) 6588-6609.
13. C. Du, P. Lu y N. Tsubaki, *ACS Omega* 5 (2020) 49-56.
14. R. Guil-López, N. Mota, J. Llorente, E. Millán, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, R. M. Navarro, *Materials* 12 (23) (2019) 3902 (1-24).
15. A. García-Trenco, A. Martínez, *Appl. Catal. A-Gen.* 411-412 (2012) 170-179.

16. M. Bender, in: S. Ernst, A. Jess, J. A. Lercher, J. Lichtscheidl, M. Marchionna, *New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining*, DGMK Prepr. Conf., October 9-11, 2013, Dresden (Germany), p. 59-64
17. T. Li, T. Shoinkhorova, J. Gascon, J. Ruiz-Martínez, *ACS Catal.* 11 (2021) 7780-7819.
18. Y. Gambo, S. Adamu, R. A. Lucky, M. S. Ba-Shammakh, M. M. Hossain, *Appl. Catal. A-Gen.* 641 (2022) 118658 81-23).
19. X. Yang, X. Su, D. Chen, T. Zhang, Y. Huang, *Chinese J. Catal.* 41 (2020) 561-573
20. B. Zhao, P. Zhai, P. Wang, J. Li, T. Li, M. Peng, M. Zhao, G. Hu, Y. Yang, Y. Li, Q. Zhang, W. Fan, D. Ma, *Chem* 3 (2017) 323-333.
21. K. Cheng, W. Zhou, J. Kang, S. He, S. Shi, Q. Zhang, Y. Pan, W. Wen, Y. Wang. *Chem* 3 (2017) 334-347.
22. R. Zheng, Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, M. He, *Joule* 6 (2022) 1148-1159.
23. S. Wang, Y. Fang, Z. Huang, H. Xu, W. Shen, *Catalysts* 10 (2020) 262 (1-11).
24. X. Wu, M. Tan, B. Xu, S. Zhao, Q. Ma, Y. He, C. Zeng, G. Yang, N. Tsubaki, Y. Tan, *Chinese J. Chem. Eng.* 35 (2021) 211-219.
25. X. Wua, M. Tan, S. Tian, F. Song, Q. Ma, Y. He, G. Yang, N. Tsubaki, Y. Tan, *Fuel* 243 (2019) 34-40
26. Liu, S. Liu, H. Zhou, J. Su, W. Jiao, L. Zhang, Y. Wang, H. He, Z. Xie, *Appl. Catal. A-Gen.* 585 (2019) 117206 (1-9).
27. T. Yamaguchi, *Catal. Today* 20 (2), (1994) 199-217
28. J. Liu, Y. He, L. Yan, C. Ma, C. Zhang, H. Xiang, X. Wen, Y. Li, *Fuel* 263 (2020) 116803 (1-12).
29. Y. Li, M. Wang, S. Liu, F. Wu, Q. Zhang, S. Zhang, K. Cheng, Y. Wang, *ACS Catal.* 12 (2022) 8793-8801.
30. X. Wu, M. Tan, B. Xu, S. Zhao, Q. Ma, Y. He, C. Zeng, G. Yang, N. Tsubaki, Y. Tan, *Chinese J. Chem. Eng.* 35 (2021) 211-219.
31. J. Liu, Y. He, L. Yan, K. Li, C. Zhang, H. Xiang, X. Wen, Y. Li, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 2982-2992
32. J. Lercher, A. Jentys, in: *Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications*, 3rd FEZA School on Zeolites, July 8-9, 2001, Valencia (Spain), p 181-210.
33. T. Liang, J. Chen, Z. Qin, J. Li, P. Wang, S. Wang, G. Wang, M. Dong, W. Fan, J. Wang, *ACS Catal.* 6 (2016) 7311-7325.

34. S. Teketel, W. Skistad, S. Benard, U. Olsbye, K. P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, *ACS Catal.* (2014) 179-217.
35. C. Liu, J. Su, S. Liu, H. Zhou, X. Yuan, Y. Ye, Y. Wang, W. Jiao, L. Zhang, Y. Lu, Y. Wang, H. He, Z. Xie, *ACS Catal.* 10 (2020) 15227-15237.
36. S. Müller, Y. Liu, F. M. Kirchberger, M. Tonigold, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 15994-16003.
37. S. Ilias, A. Bhan, *ACS Catal.* 3 (2013) 18-31.
38. J. Lv, Z. Hua, J. Zhou, Z. Liu, H. Guo, J. Shi, *ChemCatChem* 10 (2018) 2278-2284.
39. S. Kasipandi y J.W. Bae, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1803390 (1-18).
40. Z. Li, J. Wang, Y. Qu, H. Liu, C. Tang, S. Miao, Z. Feng, H. An, C. Li, *ACS Catal.* 7(12) (2017) 8544-8548
41. Weldo dos Santos Moraes, C. (2022): Estudio de catalizadores bifuncionales basados en Zn-ZrO₂ y zeolita H-ZSM-5 para la conversión directa de gas de síntesis en aromáticos, TFM, ITQ.
42. Martínez, A., Prieto, G., Arribas, M. A., Concepción, P., & Sánchez-Royo, J. F. (2007). Influence of the preparative route on the properties of WO_x-ZrO₂ catalysts: a detailed structural, spectroscopic, and catalytic study. *Journal of Catalysis*, 248(2), 288-302.
43. S. Zheng et al., *Journal of Catalysis* 241 (2006) 304-311.
44. Zheng, S., Heydenrych, H. R., Jentys, A., & Lercher, J. A. (2002). Influence of surface modification on the acid site distribution of HZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(37), 9552-9558.
45. Fang, Y., Huang, Z., Wang, S., Sheng, H., Hua, W., Yue, Y., ... & Xu, H. (2021). Enhancing BTX selectivity of the syngas to aromatics reaction through silylation of CTAB pretreated ZSM-5. *Catalysis Science & Technology*, 11(14), 4944-4952.
46. Gamez, M. J. (2022, 24 mayo). Objetivos y metas de desarrollo sostenible - Desarrollo Sostenible. *Desarrollo Sostenible*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
47. El Pacto verde europeo. (s. f.). Comisión Europea. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es
48. A. Corma, U. Diaz, V. Fornés, J. M. Guil, J. Martínez-triguero, E. J. Creighton, *J. Catal.* 191 (2000) 218-224.
49. C. A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347-354.
50. A. Corma, V. Fornés, L. Forni, F. Márquez, J. Martínez-Triguero, D. Moscotti, *J. Catal.* 179 (1998) 451-458.

51. Qu, Y., Li, Z., Hu, H., Chen, S., Wang, J., & Li, C. (2023). Highly selective conversion of CO₂ to para-xylene over tandem catalysts. *Chemical Communications*, 59(49), 7607-7610.
52. Tan, W., Liu, M., Zhao, Y., Hou, K., Wu, H., Zhang, A., ... & Guo, X. (2014). Para-selective methylation of toluene with methanol over nano-sized ZSM-5 catalysts: Synergistic effects of surface modifications with SiO₂, P₂O₅ and MgO. *Microporous and mesoporous materials*, 196, 18-30.
53. Qu, S., Chen, C., Guo, M., Lu, J., Yi, W., Ding, J., & Miao, Z. (2020). Synthesis of MgO/ZSM-5 catalyst and optimization of process parameters for clean production of biodiesel from *Spirulina platensis*. *Journal of cleaner production*, 276, 123382.
54. Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B., Song, Q., & Chen, Q. (2005). Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component. *Journal of Catalysis*, 230(1), 140-149.
55. Saito, A., & Foley, H. C. (1991). Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. *AIChE journal*, 37(3), 429-436.
56. Saito, A., & Foley, H. C. (1995). Argon porosimetry of selected molecular sieves: experiments and examination of the adapted Horvath-Kawazoe model. *Microporous Materials*, 3(4-5), 531-542.
57. Saito, A., & Foley, H. C. (1995). High-resolution nitrogen and argon adsorption on ZSM-5 zeolites: effects of cation exchange and Si/Al ratio. *Microporous Materials*, 3(4-5), 543-556.
58. Thommes, M., Mitchell, S., & Perez-Ramirez, J. (2012). Surface and pore structure assessment of hierarchical MFI zeolites by advanced water and argon sorption studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(35), 18816-18823.
59. Zheng, S., Heydenrych, H. R., Jentys, A., & Lercher, J. A. (2002). Influence of surface modification on the acid site distribution of HZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(37), 9552-9558.
60. Corma, A., Fornés, V., Forni, L., Márquez, F., Martínez-Triguero, J., & Moscotti, D. (1998). 2, 6-Di-tert-butyl-pyridine as a probe molecule to measure external acidity of zeolites. *Journal of Catalysis*, 179(2), 451-458.
61. Corma, A., Díaz, U., Fornés, V., Guil, J. M., Martínez-Triguero, J., & Creyghton, E. J. (2000). Characterization and catalytic activity of MCM-22 and MCM-56 compared with ITQ-2. *Journal of Catalysis*, 191(1), 218-224.
62. Topsøe, N. Y., Pedersen, K., & Derouane, E. G. (1981). Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *Journal of Catalysis*, 70(1), 41-52.

63. Emeis, C. A. (1993). *Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts*. *Journal of catalysis*, 141(2), 347-354.
64. J. W. Ward, in: *Zeolite Chemistry and Catalysts*, in: ACS Monograph, vol. 171, Am. Chem. Society, Washington, DC, 1976, p. 118.
65. Liang, T., Chen, J., Qin, Z., Li, J., Wang, P., Wang, S., ... & Wang, J. (2016). *Conversion of methanol to olefins over H-ZSM-5 zeolite: Reaction pathway is related to the framework aluminum siting*. *Acs Catalysis*, 6(11), 7311-7325.
66. Kim, S., Park, G., Woo, M. H., Kwak, G., & Kim, S. K. (2019). *Control of hierarchical structure and framework-Al distribution of ZSM-5 via adjusting crystallization temperature and their effects on methanol conversion*. *ACS Catalysis*, 9(4), 2880-2892.
67. Khairallah, F., Glisenti, A., Galenda, A., & Natile, M. M. (2012). *Mixed Magnesium and Zinc Oxide Prepared by Co-precipitation and Analyzed by XPS*. *Surface Science Spectra*, 19(1), 13-22.
68. Wang, H., Wang, Y., Liu, W., Cai, H., Lv, J., & Liu, J. (2020). *Amorphous magnesium substituted mesoporous aluminophosphate: An acid-base sites synergistic catalysis for transesterification of diethyl carbonate and dimethyl carbonate in fixed-bed reactor*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 292, 109757.
69. Seyama, H., & Soma, M. (1984). *X-ray photoelectron spectroscopic study of montmorillonite containing exchangeable divalent cations*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 80(1), 237-248.
70. Chirico, R. D., Knipmeyer, S. E., Nguyen, A., Reynolds, J. W., & Steele, W. V. (1997). *Thermodynamic equilibria in xylene isomerization. 2. The thermodynamic properties of m-xylene*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(3), 475-487.
71. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015), 1051-1069.