

ÍNDICE

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

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

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

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

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