

RESUMEN

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

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

La presente tesis doctoral se divide en 9 capítulos:

- El Capítulo 1 presenta una introducción general donde se describe a grandes rasgos la producción de etileno, el proceso de oligomerización y sus principales aplicaciones. Se realizó un análisis del estado del arte, que permitió identificar las preguntas relevantes que han guiado el desarrollo de esta tesis.
- El Capítulo 2 presenta los objetivos específicos de la tesis.

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

aluminosilicatos para lograr una alta actividad y estabilidad en la oligomerización de etileno.

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