

Resumen

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

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

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

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

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

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

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

