



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO SOBRE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Ni-BETA. ESTUDIO CINÉTICO PRELIMINAR.

Proyecto fin de máster:

Máster en Química Sostenible
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)

Presentado por:

Sara Moussa Martí

Dirigido por:

Agustín Martínez Feliu
María A. Arribas Viana

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1 Oligomerización industrial de etileno.....	4
1.2 Oligomerización de etileno “sostenible”.....	6
1.2.1 Catalizadores de níquel soportado en aluminosilicatos mesoporosos.....	7
1.2.2 Catalizadores de níquel soportado en zeolitas.....	9
1.3 Mecanismo de reacción.....	11
1.4 Zeolita Beta.....	15
1.5 Métodos de incorporación de la función metálica (Ni).....	17
1.5.1 Intercambio iónico.....	18
1.5.2 Impregnación.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	22
3.1 Reactivos.....	22
3.2 Preparación de catalizadores.....	22
3.3 Técnicas de caracterización.....	23
3.3.1 Espectroscopia de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-OES).....	23
3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	24
3.3.3 Adsorción de N ₂	25
3.3.4 Reducción Termoprogramada (RTP-H ₂).....	27
3.3.5 Espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida.....	27
3.3.6 Análisis termogravimétrico.....	28
3.3.7 Análisis elemental (AE).....	29
3.4 Ensayos catalíticos.....	30
3.4.1 Sistema de reacción.....	30
3.4.2 Descripción de los experimentos.....	32
3.5 Análisis e identificación de los productos de reacción.....	34
3.6 Presentación de resultados.....	35

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
4.1 Caracterización de los catalizadores.....	40
4.1.1 Análisis químico por ICP-OES.....	40
4.1.2 Estudio de cristalinidad de los catalizadores Ni-Beta y de la presencia de NiO mediante XRD.....	41
4.1.3 Propiedades texturales por adsorción de N ₂	43
4.1.4 Reducción termoprogramada (TPR-H ₂).....	44
4.1.5 Acidez de los catalizadores estudiada por FTIR de piridina adsorbida.....	46
4.2 Oligomerización de etileno en Ni-Beta.....	49
4.2.1 Estudios preliminares.....	49
4.2.1.1 Isotermicidad.....	49
4.2.1.2 Idealidad de flujo.....	49
4.2.1.3 Resistencias difusionales.....	50
4.2.1.3.1 Difusión extra-partícula.....	50
4.2.1.3.2 Difusión intra-partícula.....	51
4.2.2 Reproducibilidad experimental.....	53
4.2.3 Actividad y estabilidad de catalizadores Ni-Beta en la oligomerización de etileno.....	53
4.2.4 Distribución de productos de reacción.....	57
4.2.5 Obtención de datos cinéticos en un rango limitado de condiciones de reacción	60
4.2.5.1 Influencia de la temperatura.....	60
4.2.5.2 Influencia de la velocidad espacial.....	64
4.2.5.3 Influencia de la presión total y presión parcial de etileno.....	70
4.2.5.4 Influencia de las condiciones de reacción en la selectividad a los diferentes productos reacción.....	72
5. CONCLUSIONES.....	74
6. BIBLIOGRAFÍA.....	76

1. INTRODUCCIÓN

1.1) OLIGOMERIZACIÓN INDUSTRIAL DE ETILENO

La oligomerización de etileno es una ruta importante para la producción de α -olefinas lineales con numerosas aplicaciones en los campos de polímeros, plastificantes, detergentes, lubricantes sintéticos y otros productos químicos de interés [1,2].

A principios de los años 90 el número de publicaciones científicas que estudiaban la oligomerización del etileno aumentó drásticamente, tal y como se observa en la Figura 1.1. El creciente interés en esta reacción fue acompañado a partir del año 2000 con un considerable aumento en el precio del petróleo (Figura 1.2). La posibilidad de utilizar la oligomerización de etileno como ruta catalítica para la obtención de combustibles parece ser la causa principal del aumento de interés en la investigación de este proceso.

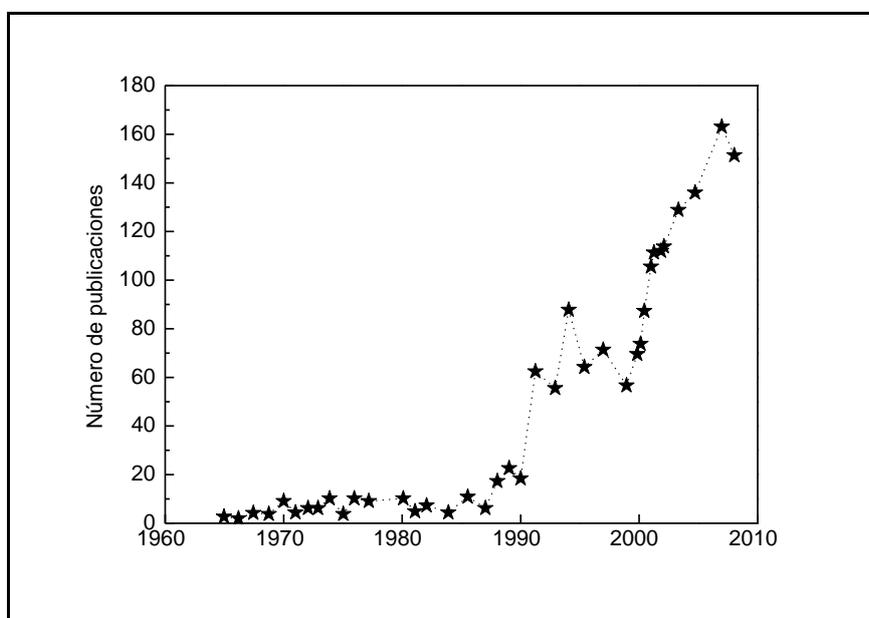


Figura 1.1: Número de publicaciones por año sobre la oligomerización del etileno.

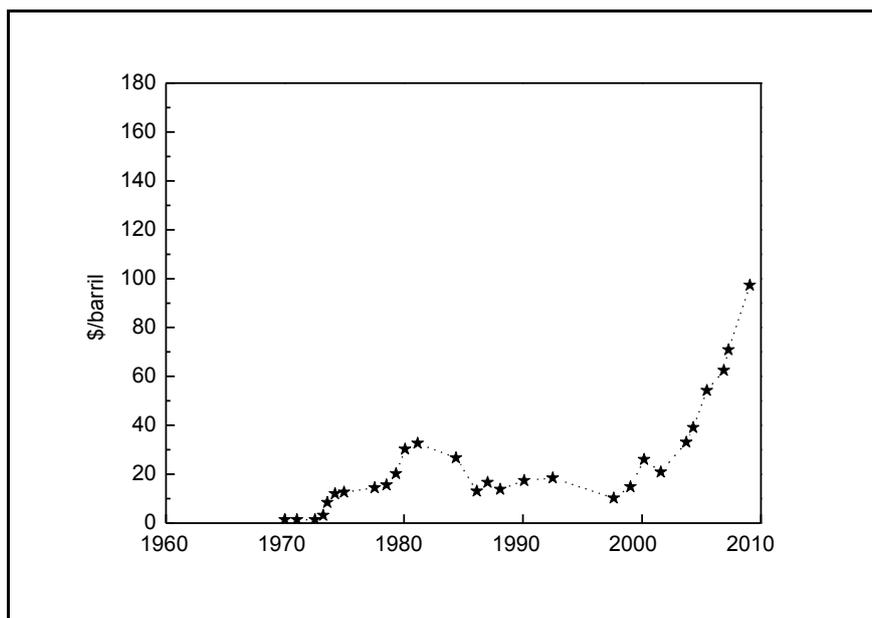


Figura 1.2: Evolución del precio del petróleo por año.

Los procesos comerciales más importantes para la oligomerización industrial de etileno han sido desarrollados fundamentalmente por compañías como Shell (proceso SHOP: Shell Higher Olefin Process) [3,4,5] o Chevron [6]. Estos procesos industriales utilizan catalizadores homogéneos basados en complejos de metales de transición (Cr, Ni, Fe, Ti, Zr, V) en presencia de un co-catalizador tipo alquil-aluminio y utilizando los disolventes adecuados [7-16].

La oligomerización homogénea de etileno conduce a mezclas de 1-alquenos lineales con una distribución de productos de tipo Schulz-Flory, con hidrocarburos en el rango de C_4 - C_{30+} . Los principales inconvenientes de la utilización de un proceso homogéneo en la oligomerización de etileno para la obtención de combustibles y productos químicos son:

- Elevado coste de producción de los ligandos y por tanto del catalizador organometálico.
- Necesidad de utilizar co-catalizadores de aluminio.
- Elevada sensibilidad de los catalizadores homogéneos a las impurezas presentes en la alimentación.

- Dificultad en la separación de los oligómeros formados, el catalizador homogéneo y el disolvente, lo que se traduce en un aumento de los costes de producción.
- Ancha distribución en el número de átomos de carbono de los productos, que implica costes adicionales para la separación de productos.
- Naturaleza lineal de los oligómeros producidos, que supone un bajo octanaje para la fracción de gasolina e inadecuadas propiedades de fluencia en frío para la fracción diesel.

Por tanto, de acuerdo a los principios de la Química Sostenible, la sustitución de estos sistemas por otros basados en catalizadores sólidos es de gran interés tanto desde el punto de vista científico como medioambiental.

1.2) OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO “SOSTENIBLE”

El interés en utilizar rutas sintéticas sostenibles es consecuencia del aumento de la regulación medioambiental debido al déficit de recursos naturales y a la necesidad de preservación del medioambiente. En este sentido, la utilización de catalizadores en un gran número de procesos a gran escala, como la obtención de combustibles y de productos químicos de base, ha permitido la reducción del impacto medioambiental de dichos procesos.

Se puede definir un catalizador como una sustancia que afecta a la velocidad o a la dirección de una reacción química pero no es apreciablemente consumida en el proceso. Puesto que los catalizadores permiten llevar a cabo una reacción química con mayor eficacia (aumento de la velocidad de reacción y de la selectividad al producto deseado) se han convertido en piezas clave para el desarrollo de la Química Sostenible. La utilización de catalizadores heterogéneos permite además superar algunos de los principales inconvenientes que presenta la catálisis homogénea, detallados en el apartado anterior. Concretamente la utilización de catalizadores heterogéneos en la oligomerización de etileno presenta las siguientes ventajas con respecto al proceso homogéneo:

- Fácil preparación del catalizador y relativamente bajo coste del mismo.

- Contaminación del producto debido al “leaching” del metal activo prácticamente nula.
- Fácil recuperación del catalizador, lo que permite llevar a cabo la reacción en continuo.

Por este motivo en los últimos años se ha llevado a cabo una importante labor de investigación centrada en el desarrollo de un catalizador heterogéneo para la oligomerización de etileno.

1.2.1) Catalizadores de níquel soportado en aluminosilicatos mesoporosos

Los catalizadores de níquel soportado en aluminosilicatos mesoporosos como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfa [17,18,19,20,21] y Al-MCM-41 [22,23] se han presentado en la literatura como catalizadores de elevada actividad y estabilidad con el tiempo de reacción para la oligomerización de etileno a temperaturas moderadas.

En el caso de $\text{Ni-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, J. Heveling y col. [20,21] estudiaron la influencia de diferentes parámetros como la temperatura de reacción, el contenido de níquel y el método de incorporación de la función metálica en su actividad catalítica para la oligomerización de etileno en un reactor de lecho fijo. En el estudio de la influencia de la temperatura de reacción [20] los autores observaron dos zonas de alta actividad catalítica. En la zona de baja temperatura obtuvieron una curva tipo volcano entre 40 y 180°C con un máximo de actividad en 110°C al representar la conversión de etileno frente a la temperatura de reacción. Después la actividad continuaba aumentando con la temperatura (hasta aproximadamente 300°C). La disminución de actividad observada entre 110 y 180°C la atribuyeron a una transformación irreversible de las especies de níquel catalíticamente activas en otras especies de níquel que presentaban menor actividad. El aumento de actividad observado cuando la temperatura aumentó de 180°C a 300°C lo asignaron a la participación en la conversión de etileno de especies de níquel diferentes, activas sólo a altas temperaturas de reacción. Además, la distribución de productos en la zona de baja temperatura resultó muy diferente a la obtenida a alta temperatura. En la región de baja temperatura solo se obtuvieron oligómeros lineales con un número par de átomos de carbono (“*true-oligomerization*”). En la región de alta temperatura se observaron también productos

con un número impar de átomos de carbono así como una mayor cantidad de oligómeros ramificados formados a través de un mecanismo denominado “*hetero-oligomerización*” sobre los centros ácidos del silicoaluminato poroso.

En cuanto al efecto del contenido de níquel en el comportamiento catalítico de Ni-SiO₂-Al₂O₃ en la oligomerización de etileno se constató que a bajos contenidos metálicos un aumento del 0.12% al 0.76% en peso de níquel supuso un aumento de la actividad catalítica, observándose igualmente las dos zonas de actividad en función de la temperatura de reacción. Sin embargo, a un contenido metálico de 1.56% en peso obtuvieron una elevada actividad catalítica (cercana al 100%), y no observaron dos zonas de actividad catalíticas diferentes en las condiciones de reacción estudiadas.

Los mismos autores estudiaron la influencia del método de incorporación de la función metálica en el comportamiento catalítico de Ni-SiO₂-Al₂O₃ para la reacción de oligomerización de etileno. Para ello prepararon un catalizador por impregnación a volumen de poro (Ni=3.84% en peso) y otro por intercambio iónico (Ni=0.73% en peso). Observaron que aunque la conversión de etileno en función de la temperatura de reacción resultó independiente del método de incorporación de la función metálica utilizado, la distribución de productos obtenida con el catalizador preparado por impregnación fue muy diferente a la obtenida con el catalizador preparado por intercambio. Para el catalizador preparado por impregnación se obtuvo una distribución de productos Schulz-Flory, mientras que para el catalizador preparado por intercambio se obtuvieron cantidades similares de oligómeros en el rango de C₄ a C₁₀ y después una disminución exponencial para los oligómeros más pesados. Los autores señalaron que para el catalizador preparado por impregnación el elevado contenido de níquel implicaba que probablemente todos los centros ácidos estarían ocupados por especies de níquel, llevándose a cabo la oligomerización exclusivamente en los centros metálicos (“*true-oligomerization*”). Sin embargo, en el catalizador preparado por intercambio, con un menor contenido de níquel, podrían existir centros ácidos “libres” donde se podría llevar a cabo también la oligomerización, obteniéndose por tanto una distribución de productos diferente. Desafortunadamente la comparación entre los diferentes métodos de incorporación metálica en el comportamiento catalítico se llevó a cabo a contenidos diferentes de níquel, por lo que no podemos descartar que las

diferencias en distribución de productos observadas sean debidas al distinto contenido metálico y no al diferente método de preparación del catalizador bifuncional.

Por otra parte los catalizadores basados en níquel intercambiado en un material mesoestructurado como Al-MCM-41 también resultaron activos en la oligomerización de etileno en condiciones moderadas. Hulea y col. [22] estudiaron la influencia de la temperatura de reacción y de las propiedades ácidas de estos catalizadores en la actividad catalítica para la oligomerización de etileno. Al igual que sucedía con los catalizadores Ni-SiO₂-Al₂O₃ se obtuvo un máximo de actividad catalítica en función de la temperatura de reacción a temperaturas moderadas. Los catalizadores con menor densidad de centros ácidos (mayor relación Si/Al) resultaron más activos y estables que los catalizadores con menor relación Si/Al debido a una menor desactivación catalítica de los primeros. A temperaturas moderadas, la distribución de productos fue del tipo Schulz-Flory.

De todo lo expuesto en este apartado podemos concluir que los catalizadores de oligomerización de etileno basados en níquel soportado en aluminosilicatos mesoporos (SiO₂-Al₂O₃, Al-MCM-41) presentan elevada actividad y estabilidad catalítica con condiciones moderadas de reacción (temperaturas inferiores a 150°C). Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, en estas condiciones la distribución de productos obtenida con este tipo de catalizadores es fundamentalmente del tipo Schulz-Flory, obteniéndose butenos y hexenos como principales productos de oligomerización.

1.2.2) Catalizadores de níquel soportado en zeolitas

Por otra parte, la oligomerización de etileno también se ha estudiado en catalizadores de níquel soportados en zeolita X [24], Y, USY [25,26,27,28,29] y recientemente en MCM-22 y MCM-36 [30]. Lallemand y col. [25] estudiaron la oligomerización de etileno en catalizadores Ni-USY en un reactor batch utilizando n-heptano como disolvente. Encontraron una curva tipo volcans al representar la actividad catalítica en función de la temperatura de reacción, con un máximo de

conversión de etileno a 50°C. La actividad aumentó con el grado de desaluminización de la zeolita USY.

Los mismos autores estudiaron esta reacción en catalizadores de níquel intercambiado en zeolitas MCM-22 y MCM-36 [30]. La zeolita MCM-36 es un material laminar pilarizado que deriva del mismo precursor que MCM-22 pero presenta un sistema de poros bimodal, con microporos (en el interior de las láminas) y mesoporos (entre las láminas). La mayor accesibilidad a la estructura mesoporosa de la zeolita MCM-36 así como su acidez moderada permitió obtener una mayor actividad catalítica con este catalizador que con el basado en la zeolita MCM-22, con el que se observó una importante desactivación debida probablemente a su estructura microporosa y la elevada densidad de centros ácidos.

En general, de los resultados que se muestran en la literatura se puede concluir que los catalizadores Ni-zeolita presentan una buena actividad de oligomerización pero también sufren una importante desactivación con el tiempo de reacción [18,19,25,26,27,30,31,32,33]. La formación de oligómeros pesados conduce al bloqueo de los microporos de la zeolita, causando la desactivación del catalizador.

Teniendo en cuenta los resultados de oligomerización de etileno obtenidos cuando se utilizan soportes mesoporosos (Ni-SiO₂-Al₂O₃ y Ni-Al-MCM-41) parece claro que la mesoporosidad juega un papel clave en la actividad y estabilidad del catalizador en esta reacción. Sin embargo, con estos catalizadores se produjo fundamentalmente una distribución de productos tipo Schulz-Flory (SF) en condiciones moderadas, y por lo tanto, un rendimiento a oligómeros líquidos (precursores de combustibles) relativamente bajo.

Por otra parte, la elevada densidad de centros ácidos presentes en las zeolitas podría contribuir a la formación de oligómeros a temperaturas moderadas mediante un mecanismo de hetero-oligomerización.

Partiendo de estas premisas, en el presente trabajo de Tesis de Máster se decidió llevar a cabo el estudio de un catalizador bifuncional de níquel incorporado en zeolita Beta para la oligomerización de etileno. Esta zeolita presenta una estructura tridimensional de poro grande (como la zeolita USY) pero sin las supercavidades que

presenta la zeolita USY, lo que podría impedir la formación de oligómeros muy pesados. Además la zeolita Beta tiene un pequeño tamaño de cristal lo que le confiere cierta mesoporosidad causada fundamentalmente por los espacios interpartícula creados por agregación de pequeños cristales. Estas características podrían favorecer la difusión de los oligómeros formados y la estabilidad durante la oligomerización de etileno. Hasta el momento, no se ha encontrado ningún trabajo en la literatura donde se estudie el comportamiento catalítico de la zeolita Beta en la oligomerización del etileno.

1.3) MECANISMO DE REACCIÓN

En el mecanismo de reacción propuesto en la literatura para la oligomerización homogénea de etileno en catalizadores de níquel, la especie hidruro de níquel es considerada como la especie catalíticamente activa [34,35,36]. El etileno se coordina con el hidruro de níquel y posteriormente otras moléculas de etileno se pueden insertar en el enlace Ni-C (Figura 1.3). Algunos autores señalan una etapa de β -H eliminación como paso final de la reacción [37] (Figura 1.3).

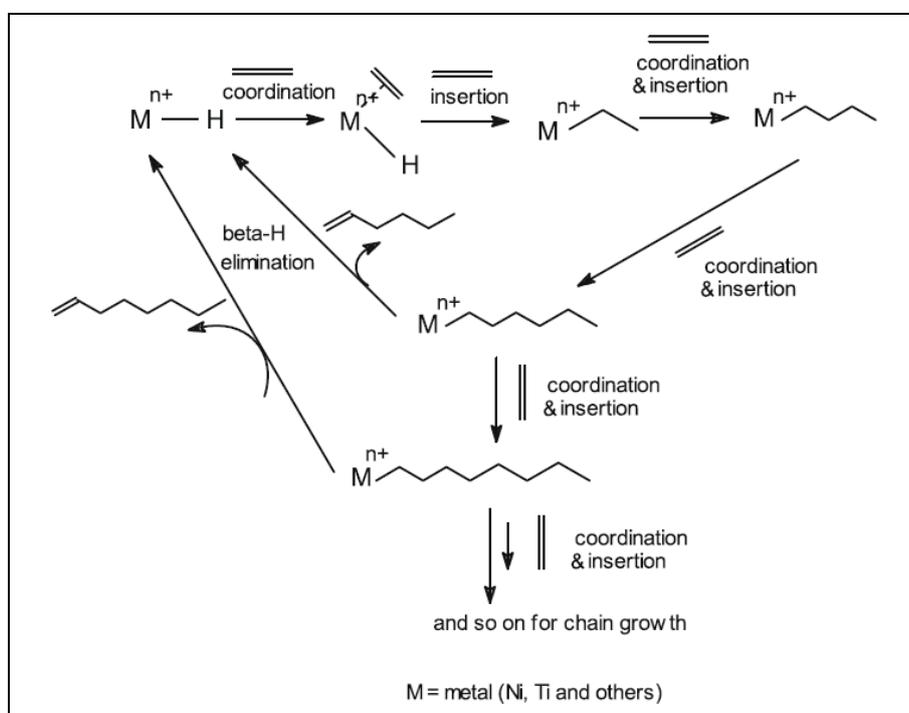


Figura 1.3: Mecanismo de reacción para la oligomerización homogénea de etileno en catalizadores de Ni [37].

El mecanismo de reacción para la oligomerización heterogénea de etileno en catalizadores de níquel parece ser muy similar al observado en la oligomerización homogénea. El paso inicial es una inserción coordinativa de etileno en los centros de níquel catiónicos (true-oligomerization). En lo que respecta a los centros de níquel activos en catalizadores heterogéneos está generalmente aceptado que se trata de especies catiónicas aisladas, aunque todavía existe cierta controversia en la literatura sobre su estado de oxidación. G. Wendt y col. [38] consideraron que en catalizadores NiO/Al₂O₃-SiO₂, las especies Ni²⁺ altamente insaturadas son los centros activos para la oligomerización de etileno a presión atmosférica y temperatura de reacción entre 150 y 200 °C. Por otra parte, utilizando medidas de espectroscopia EPR, A. Brückner y col. [39] determinaron que en un catalizador NiO/Al₂O₃-SiO₂ los centros activos para la oligomerización de buteno llevada a cabo en un sistema CSTR son Niⁿ⁺ (n = 1 y/o 2), indicando que Ni⁺ probablemente es simplemente una especie espectadora, puesto que los autores no fueron capaces de encontrar una relación clara entre el comportamiento catalítico y la presencia de estas especies.

Sin embargo, hay más argumentos en la literatura que apoyan la idea de que las especies Ni⁺ son los centros activos. Las especies Ni⁺ se pueden formar por reducción de especies Ni²⁺ que están compensando la carga en la estructura de un aluminosilicato microporoso o mesoporoso. Diferentes procedimientos para la reducción de Ni²⁺ a Ni⁺ han sido descritos en la literatura: reducción suave con hidrógeno, reducción fotoasistida a baja temperatura y reducción con el alqueno en las condiciones de reacción [24,34,40,41,42], evacuación a alta temperatura [34,41,42] y reducción por CO a altas temperaturas [43]. Recientemente, M. Lallemand y col. [44] determinaron que los cationes Ni⁺ podrían formarse durante el tratamiento térmico (con N₂ o aire a alta temperatura) a través de un mecanismo de deshidratación. Las moléculas de H₂O que rodean a los cationes de Ni²⁺ en posiciones de intercambio se liberan durante el tratamiento térmico y el agua extraída reduce el Ni²⁺ a Ni⁺.

En muchos trabajos se considera que esas especies de Ni⁺ formadas a partir de Ni²⁺ son los centros activos para la oligomerización de etileno. En este sentido I.V. Elev y col. [28] determinaron que en un catalizador NiCaY, los centros activos para la oligomerización de etileno a presión atmosférica y temperatura ambiente eran

caciones Ni^+ . Estos centros fueron detectados por EPR en la zeolita NiCaY previamente reducida, encontrándose una relación lineal entre su concentración y la actividad para la oligomerización de etileno. Además, el catalizador reducido resultó más activo que el catalizador no reducido, en el que se detectó una baja cantidad de centros Ni^+ después de la reacción con etileno. Sin embargo, con espectroscopía EPR no es posible detectar especies Ni^{2+} y los autores indicaron que sólo se detectó un 1-2% del Ni total en los catalizadores. En consecuencia, aunque las evidencias experimentales apuntan a Ni^+ como centros activos, la participación de Ni^{2+} en la actividad no se puede descartar.

Adicionalmente, A.A. Davydov y col. [43] determinaron la naturaleza de los centros activos de níquel(II)-intercambiado en alúmina sulfatada utilizando espectroscopía FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente. Estos autores concluyeron que las especies de Ni^+ formadas después de un tratamiento de reducción con CO a diferentes temperaturas son los centros activos para la oligomerización de etileno a temperatura ambiente y presión atmosférica. Encontraron diferencias en la actividad en función del procedimiento de activación, siendo ésta más alta para el procedimiento de activación que proporciona la mayor concentración de Ni^+ .

Por último, mediante espectroscopía de ESR y espectroscopía FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente, Cai y col. [34,41] detectaron Ni^+ en un catalizador $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la evacuación a 600°C. Para un catalizador calcinado en atmósfera de oxígeno a 500°C los autores detectaron la presencia de especies Ni^+ justo después de la interacción del catalizador con etileno a temperatura ambiente. También observaron un período de inducción en la oligomerización de etileno cuando el catalizador se calcinó a 500°C en atmósfera de oxígeno, pero no se encontró ningún período de inducción cuando el pretratamiento de los catalizadores consistió en la evacuación a 600°C. En consecuencia, la conclusión de los autores fue que los centros de Ni^+ son las especies activas para la oligomerización de etileno. Sin embargo, recientemente, Martínez y col. [45] mostraron que el CO adsorbido a temperatura ambiente en un catalizador de Ni reduce las especies de Ni^{2+} a Ni^+ , haciendo dudosa cualquier asignación de centros activos basándose exclusivamente en la técnica de FTIR-CO a temperatura ambiente.

Independientemente del estado de oxidación de las especies de níquel activas parece claro que el paso inicial se produce por una inserción coordinativa de etileno en los centros catiónicos de níquel produciendo 1-buteno como el producto de reacción primario. Después de la formación de este producto primario los centros ácidos del catalizador bifuncional pueden dar lugar a reacciones de isomerización del doble enlace o de oligomerización (hetero-oligomerización). Así en la Figura 1.4 se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la oligomerización de etileno en catalizadores NiY [25].

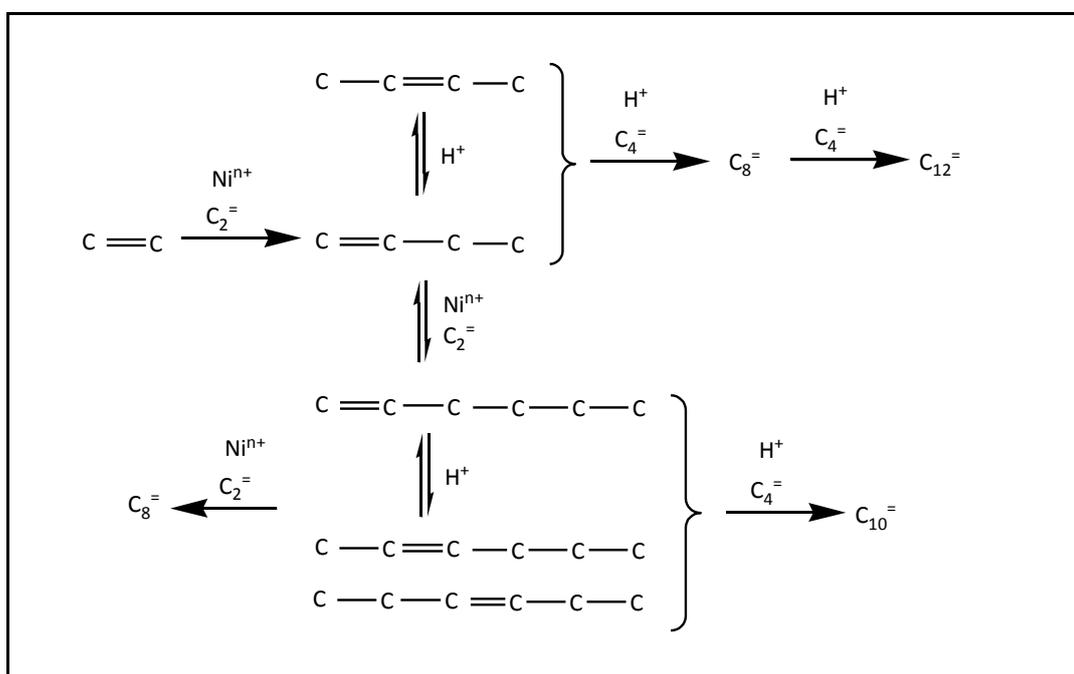


Figura 1.4: Mecanismo de reacción propuesto para la oligomerización de etileno en catalizadores Ni-Y [25].

Como se puede observar en el esquema, en los catalizadores bifuncionales Ni-soporte ácido se producen dos tipos de mecanismos: uno basado en la química de coordinación en los centros de níquel y otro basado en los centros ácidos. La reacción se inicia con la formación de 1-buteno en los centros metálicos a partir de etileno. Después la reacción puede continuar en esos mismos centros dando lugar a la formación de 1-alquenos de mayor número de átomos de carbono (oligomerización entre buteno y etileno para dar hexenos, entre hexenos y etileno para dar octenos, etc). Además, en los centros ácidos los butenos y hexenos pueden consumirse a través

de reacciones de condensación (mecanismo que implica iones carbenio) dando lugar a la formación de octenos, decenos, dodecenos etc. También puede sufrir reacciones de isomerización, dando lugar a olefinas ramificadas de alto peso molecular.

1.4) **ZEOLITA BETA**

Puesto que el catalizador utilizado en el presente trabajo de Tesis de Máster está basado en la zeolita Beta, en la siguiente sección se repasa brevemente las principales propiedades estructurales y de composición de dicha zeolita.

La zeolita Beta fue sintetizada por primera vez en 1967 por Robert L. Wadlinger y col. [46] y tiene la siguiente composición:



dónde,

- $X < 1$
- TEA representa el ion tetraetilamonio
- $y = 5-100$
- $w \approx 4$ dependiendo de la condición de hidratación y del catión metálico presente.

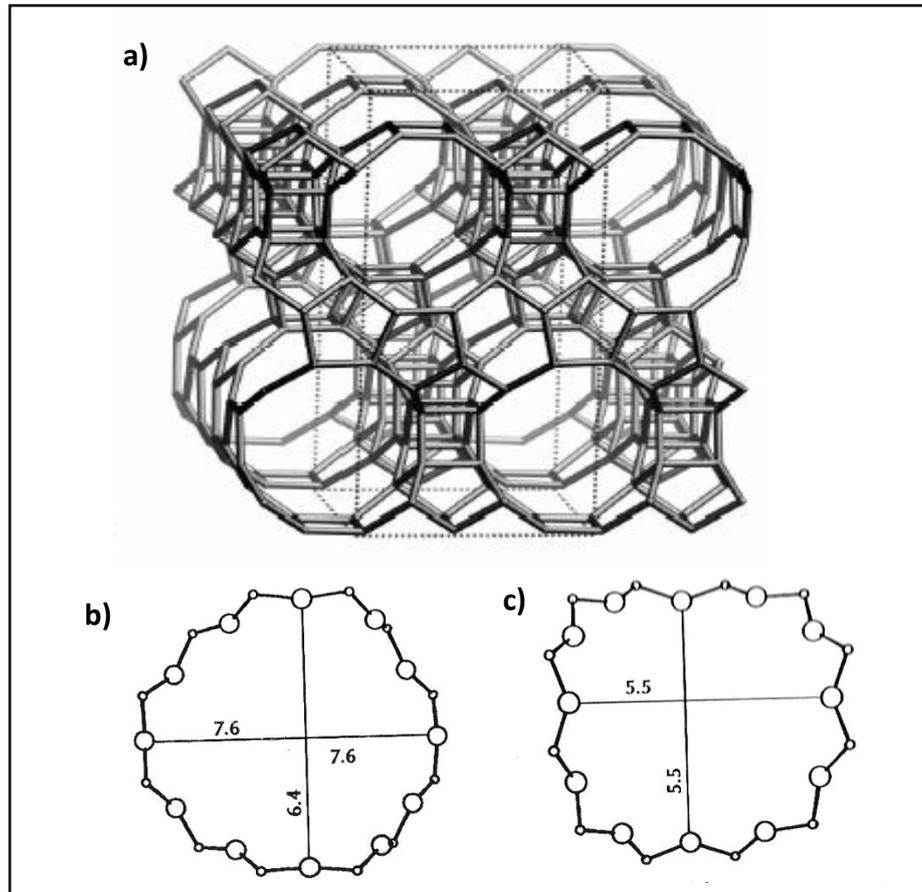


Figura 1.5: Estructura de la zeolita Beta (a) y sección transversal de los canales de 12 MR, según [100] (b), y [001] (c).

Esta zeolita presenta una estructura bastante compleja (Figura 1.5) ya que está formada por un intercrecimiento de distintos polimorfos (A, B y C), muy relacionados entre si pero con simetrías diferentes [47,48]. Los polimorfos A y B (simetría tetragonal y monocíclica, respectivamente, Figura 1.6) son los que fundamentalmente conforman el intercrecimiento denominado zeolita Beta, mientras que el polimorfo C se encuentra en una menor proporción.

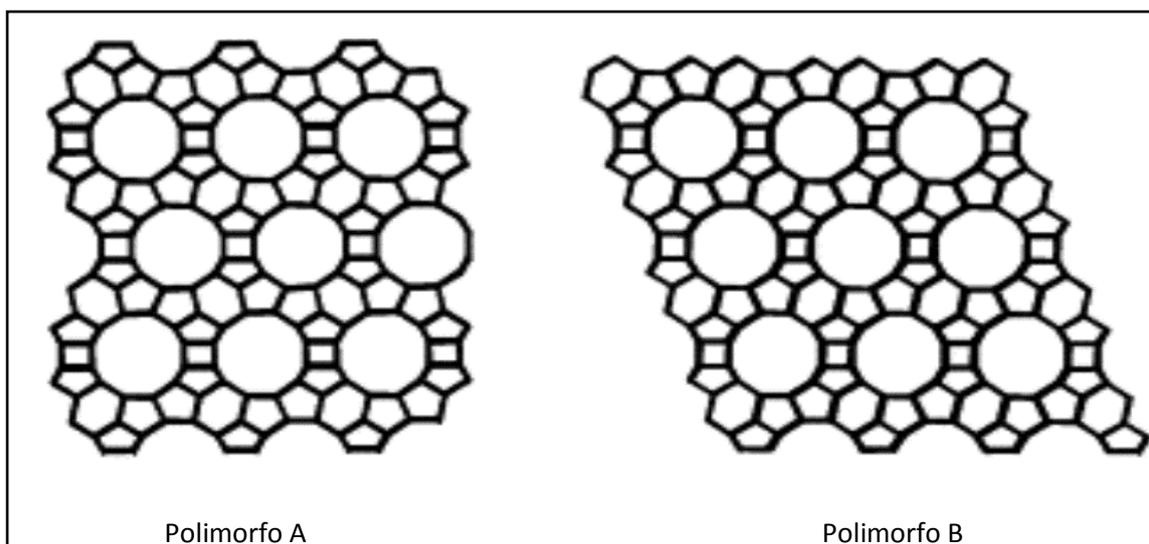


Figura1.6: Polimorfos A y B de la zeolita Beta.

La zeolita Beta presenta un sistema tridireccional de tres tipos de canales, abiertos a través de anillos de 12 miembros, de sección elíptica y perpendiculares entre sí, coincidiendo con los tres ejes cristalográficos. En el cruce de estos tres canales existen unas cavidades cuyas dimensiones varían entre 9 y 10 Å. Los dos canales paralelos a los ejes a y b son rectos y tienen un diámetro medio de 7.6 x 6.4 Å mientras que los canales paralelos al eje c tienen un diámetro de 5.5 x 5.5 Å (Figura1.5).

En este trabajo la incorporación de níquel al catalizador zeolítico se llevará a cabo utilizando dos métodos diferentes: intercambio iónico e impregnación a volumen de poro, preparando de esta forma un catalizador bifuncional (metal-soporte ácido). El método de preparación de un catalizador bifuncional puede afectar significativamente al comportamiento catalítico del mismo tal y como se describe en el siguiente apartado.

1.5) MÉTODOS DE INCORPORACIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA (Ni)

La preparación de un catalizador es crítica en cuanto que de ella dependen la reactividad y, en muchos casos, la estabilidad en una reacción determinada [49,50]. La velocidad de transformación de un reactante o la formación de un producto de interés es función del número de centros activos accesibles a las moléculas de reactante, lo cual está íntimamente relacionado con el método de preparación del catalizador.

1.4.1) Intercambio iónico

En el método de intercambio se sustituye un ión A que esté unido electrostáticamente a la superficie del soporte por otro ión B [51]. En el caso de las zeolitas, los tetraedros AlO_4 introducen una carga negativa que suele ser compensada por cationes alcalinos (Na^+ , K^+), orgánicos (R^+) o H^+ . Estos cationes no forman parte de la estructura cristalina y pueden ser intercambiados por otros en el proceso de intercambio. En el caso que nos ocupa, se utiliza una disolución acuosa de un precursor de níquel. Un exceso de disolución se pone en contacto con el sólido y se mantiene en agitación vigorosa a una temperatura determinada durante un largo periodo de tiempo hasta que se alcance el equilibrio. Luego el sólido se filtra, se lava y se seca. Se pueden conseguir mayores contenidos metálicos por intercambios múltiples.

1.4.2) Impregnación

Es el método más simple y extendido de incorporación de fases activas a soportes. Con este método se puede conseguir incorporar un mayor contenido metálico que por el método de intercambio. Esencialmente consiste en añadir al soporte una disolución de una sal, cuya concentración se ha seleccionado para alcanzar un contenido prefijado del componente activo en el catalizador final. El exceso de agua se elimina lentamente en rotavapor. Una variante más sencilla es la impregnación a humedad incipiente (volumen de poro). En este caso el volumen de la disolución con la sal precursora disuelta es el mismo que el volumen de poro del soporte. Se incorpora la disolución que contiene el precursor metálico al sólido gradualmente con una pipeta y removiendo el sólido con una espátula hasta que se llenan todos los poros. Después de la impregnación los sólidos se secan para eliminar el agua retenida. El secado debe ser lento ya que si la evaporación fuera muy rápida arrastraría el líquido hacia la boca del poro donde se produciría la evaporación brusca y la deposición no homogénea del precursor metálico.

2. OBJETIVOS

Partiendo de los antecedentes presentados en el apartado de introducción, los principales objetivos de la presente Tesis de Master son los siguientes:

- 1) Preparación de un catalizador bifuncional Ni-zeolita basado en una zeolita tridireccional de poro grande sin grandes cavidades internas y tamaño de cristal nanométrico (Beta nanocristalina).
- 2) Estudio del comportamiento catalítico (actividad, estabilidad y selectividad a diferentes productos) del catalizador Ni-Beta para la oligomerización de etileno en un reactor de lecho fijo. Hasta el momento, no se ha encontrado en la literatura ningún trabajo sobre oligomerización de etileno en un proceso heterogéneo con un catalizador Ni-Beta.
- 3) Estudio de la influencia del método de incorporación de la función metálica al soporte ácido en el comportamiento catalítico del catalizador Ni-Beta. Para llevar a cabo este estudio se prepararán dos series de catalizadores Ni-Beta, donde la función metálica será incorporada por intercambio iónico o impregnación a volumen de poro.
- 4) Estudio de la influencia del contenido metálico en el comportamiento catalítico del catalizador Ni-Beta. Para ello el contenido de níquel en el catalizador Ni-Beta se variará entre 1 y 10% en peso.
- 5) El catalizador Ni-Beta que presente los mejores resultados en cuanto a actividad y estabilidad, se elegirá para llevar a cabo un estudio cinético preliminar en un rango limitado de variables de operación. Para ello se determinará la actividad, estabilidad y selectividad a los diferentes productos de reacción del catalizador Ni-Beta en diferentes condiciones de temperatura, presión total, presión parcial de etileno y tiempo de contacto.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1) REACTIVOS

En las Tablas 3.1 a 3.3 se incluyen los reactivos usados en el desarrollo del presente trabajo, agrupados como gaseosos, líquidos y sólidos.

Tabla 3.1: Reactivos gaseosos utilizados en el presente trabajo

Reactivo	Fórmula	Procedencia
Nitrógeno	N ₂ (99.999%)	Abelló-Linde
Etileno	CH ₂ -CH ₂ (99.999%)	Abelló-Linde
Argón	Ar(99.999%)	Abelló-Linde

Tabla 3.2: Reactivos líquidos utilizados en el presente trabajo

Reactivo	Fórmula	Procedencia
Acetona	CH ₃ -CO-CH ₃ (>99.5%)	Sharlab
Agua destilada	H ₂ O	Resina de intercambio

Tabla 3.3: Reactivos sólidos utilizados en el presente trabajo

Reactivo	Fórmula	Procedencia
Nitrato de Níquel(II) hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich

3.2) PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Para el desarrollo del presente trabajo de Tesis de Máster se prepararon diferentes catalizadores bifuncionales Ni-zeolita, utilizando en todos los casos una zeolita H-Beta comercial (CP 811, Si/Al=12, Zeolyst International), a la que denominamos B.

La primera serie de catalizadores Ni-Beta se preparó sometiendo la zeolita Beta comercial (B) a diferentes intercambios iónicos consecutivos (uno, dos, tres o cinco intercambios para los catalizadores NiB-ex-1, NiB-ex-2, NiB-ex-3, NiB-ex-4, respectivamente). Los intercambios iónicos se llevaron a cabo utilizando una disolución acuosa de Ni(NO₃)₂ (0.04M para NiB-ex-1 y 0.2M para el resto de catalizadores Ni-Beta). La disolución acuosa y la zeolita (relación líquido/sólido de 10) se pusieron en contacto en un matraz de fondo redondo, manteniéndose en agitación a 70°C y reflujo

durante 4 horas. Después de cada intercambio iónico el sólido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa 12 horas a 100°C.

Por otra parte, se preparó una segunda serie de catalizadores Ni-Beta mediante impregnación a volumen de poro a diferentes contenidos nominales de níquel, del 1 al 10% en peso.

Todos los catalizadores Ni-Beta fueron finalmente calcinados en flujo de aire según el protocolo de calcinación que se muestra en la siguiente figura:

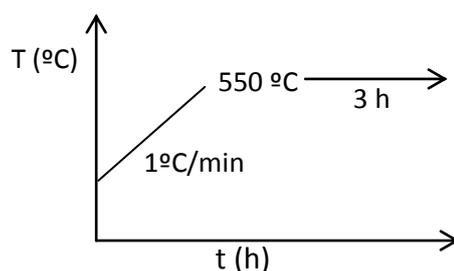


Figura 3.1: Protocolo de calcinación aplicado a los catalizadores Ni-Beta para la eliminación de la parte no activa del precursor metálico.

3.3) TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1) Espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-OES)

La técnica de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido permite la detección y cuantificación de muchos elementos aunque éstos se encuentren en muy baja concentración.

Esta técnica se basa en la emisión de energía selectiva cuando un elemento en el estado excitado pasa al estado fundamental. La luz es emitida a longitudes de onda características de cada elemento, ya que corresponden a las transiciones electrónicas de éstos, y son proporcionales a su concentración. La muestra es atomizada en un plasma de argón a muy alta temperatura (9.000-10.000°C) inducido por radiofrecuencias.

El análisis químico llevado a cabo mediante esta técnica permitió la determinación de la relación Si/Al de los catalizadores Ni-Beta así como el contenido metálico (porcentaje de níquel).

Las muestras sólidas se disgregaron con una mezcla de HNO₃, HF y HCl en una proporción volumétrica de 1:1:3. Las medidas se realizaron en un equipo 715-ES (VARIAN).

3.3.2) Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de longitud de onda (λ) corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) en polvo se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido al cual se hace incidir un haz monocromático de rayos X con ángulo variable. 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 es igual al de difracción y se relaciona con el espaciado interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo a la ecuación de Bragg que se muestra a continuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \text{ec.1}$$

dónde

- n es un número entero igual o mayor que uno; es el orden de la difracción.
- λ es la longitud de onda de los rayos X.
- d_{hkl} es la distancia entre los planos de la red cristalina con índices de Miller (h k l).
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En el presente trabajo, la técnica de difracción de rayos X se ha utilizado para determinar la cristalinidad relativa de los diferentes catalizadores Ni-Beta preparados con respecto a la zeolita H-Beta de partida (B). La determinación de la cristalinidad relativa se lleva a cabo mediante comparación del área de la difracción más intensa de

la zeolita Beta $2\theta=22^\circ$ (considerando la zeolita H-Beta de partida como 100% cristalina). Además esta técnica también permitió determinar la presencia de cristales NiO en los catalizadores Ni-zeolita mediante la detección de las bandas del difractograma asociadas a NiO ($2\theta=37.1, 43.3, 62.8^\circ$).

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron en un difractorómetro X'Pert utilizando la radiación α del Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Los difractogramas se obtuvieron en un rango de ángulos de $2\theta=2-70^\circ$ utilizando un incremento de 0.02° por paso de barrido.

3.3.3) Adsorción de Nitrógeno

A partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) es posible determinar la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de dicho volumen en sólidos porosos aplicando distintos modelos matemáticos.

La superficie específica se calculó utilizando el modelo BET (S.Brunauer, P.H. Emmett, J.Am. Teller [52]) que se basa en dos suposiciones:

- La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa.
- Las moléculas del gas se adsorben en capas sucesivas, completas o no y en equilibrio entre ellas y con el gas.

La ecuación descrita por el modelo es la siguiente:

$$\frac{P}{V(P-P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_o} \quad ec. 2$$

donde:

- V es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión P.
- V_m es el volumen adsorbido en una monocapa completa.
- C es la constante que relaciona exponencialmente los calores de adsorción y condensación del gas.
- P es la presión de equilibrio.
- P_o es la presión de saturación.

A partir de los datos experimentales, se representa $P/V(P-P_0)$ frente a P/P_0 obteniendo así una recta de cuyos valores de ordenada en el origen y pendiente se pueden extraer los valores V_m y C . Conociendo el valor de V_m se puede determinar el número de moléculas adsorbidas por gramo de adsorbente. El área superficial por gramo de muestra se calcula conociendo el área ocupada por cada molécula de adsorbato (A_m) sobre la superficie del catalizador a las condiciones de medida y las moléculas de adsorbato por gramo de catalizador (X_m).

$$S_{BET} = X_m \cdot A_m \quad ec.3$$

El área y el volumen de microporo (V_{mp}), se calcularon a partir de los datos de adsorción de N_2 utilizando el método conocido como t-plot desarrollado por Boer y col. [53]. El método consiste en representar el volumen de N_2 adsorbido (V_{ads}) frente al parámetro t que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una especie no porosa y a una determinada presión relativa. El valor de t en Å se obtuvo a partir de la ecuación de Harkins y Jura [54].

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/2} \quad ec.4$$

Una vez representado el V_{ads} frente al parámetro t , se obtiene una recta con intercepto en la ordenada (l) que permite determinar el volumen de microporo. La pendiente de dicha recta corresponde al área externa, es decir, la no asociada a los microporos. El área asociada a los microporos se obtiene de la diferencia entre el área BET y el área externa.

Las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP-2000 tras evacuación de las muestras a 400°C y vacío.

3.3.4) Reducción Termoprogramada (RTP-H₂)

La técnica de reducción termoprogramada (RTP-H₂) permite estudiar la reducción de la fase metálica soportada en los catalizadores calcinados y obtener información del estado de oxidación de las especies metálicas y de la interacción entre los óxidos metálicos soportados y el material utilizado como soporte.

Para llevar a cabo este análisis las muestras fueron previamente tratadas a temperatura ambiente bajo la corriente de un gas inerte (argón) durante 30 min. A continuación se llevó a cabo la reducción de la muestra utilizando una mezcla gaseosa de H₂ diluido en argón (10% H₂ en Ar) y se incrementó linealmente la temperatura (10°C/min) hasta alcanzar 800°C. Conforme la temperatura aumenta los óxidos metálicos comienzan a reducirse disminuyendo así la concentración de H₂ en la mezcla reductora (10% H₂/Ar). La variación de la conductividad térmica durante el transcurso del análisis es registrada en un detector de conductividad térmica (TCD) previamente calibrado usando la reducción de CuO como estándar. De esta manera se obtiene un gráfico de consumo de hidrógeno en función de la temperatura, generalmente conocido como perfil de reducción.

La termoreducción programada de los catalizadores de Ni-Beta se realizó en un equipo Micromeritics Autochem 2910.

3.3.5) Espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. Espectroscópicamente esta técnica tiene su origen en las transiciones vibracionales y rotacionales de las moléculas. La totalidad de las transiciones (rotacionales y vibracionales) sólo se detectan en las moléculas en estado gaseoso. En fase líquida o sólida las moléculas pierden casi por completo su libertad de rotación, y su espectro infrarrojo se reduce a las transiciones vibracionales.

La característica principal de la espectroscopía IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que distintos grupos funcionales presentan bandas de adsorción en el espectro de IR (análisis

cuantitativo). Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en las muestras (análisis cuantitativo).

La acidez de los catalizadores Ni-Beta estudiados en este trabajo se determinó mediante medidas IR combinadas con la adsorción-desorción de piridina a 250°C. Los espectros obtenidos permiten obtener información sobre la naturaleza y el número de los centros ácidos presentes en los catalizadores estudiados. En el presente trabajo se estudió exhaustivamente la zona del espectro correspondiente a 1300-2500 cm^{-1} , donde aparecen las bandas correspondientes a vibraciones de moléculas orgánicas adsorbidas en la red zeolítica. Concretamente se estudió la densidad y distribución de centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis, a partir de las bandas a 1545 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , respectivamente. La cantidad de piridina adsorbida en cada tipo de centro se determinó a partir de la intensidad de estas bandas teniendo en cuenta el diámetro de las pastillas, su peso y los coeficientes de extinción determinados por Emeis [55].

Las medidas se realizaron en un equipo Nicolet 710 FT-IR utilizando pastillas autoconsistentes de 10 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y deshidratadas 12 horas a 400°C y vacío dinámico de 13.1 mbar, en una celda especial con ventanas de CaF_2 . Una vez deshidratada la muestra se enfrió y se registró a temperatura ambiente el espectro original de IR, en la región correspondiente a la tensión O-H (3300-4000 cm^{-1}). Los análisis de adsorción-desorción de piridina se realizaron introduciendo en la celda 6.7 mbar de piridina hasta alcanzar el equilibrio. A continuación se evacuó la piridina a vacío y la muestra se trató a diferentes temperaturas de desorción, registrándose el espectro IR a temperatura ambiente después de cada etapa de desorción, en la región de la tensión O-H y en la zona de vibración de piridina (1300-2500 cm^{-1}).

3.3.6) Análisis termogravimétrico

El análisis térmico proporciona información acerca de los cambios másicos (termogravimetría, TG) y de los cambios calóricos (análisis térmico diferencial, ATD) sufridos por una muestra durante su calentamiento a temperatura programada y en atmosfera controlada. El ATD determina la naturaleza endotérmica o exotérmica de los

procesos de transformación que sufre la muestra, por medida de la diferencia de temperatura entre ésta y el ánodo de referencia (Caolín).

En el presente estudio se emplea esta técnica para evaluar la cantidad de hidrocarburos pesados que han quedado atrapados en el interior de los poros del catalizador una vez finalizada la reacción.

El estudio termogravimétrico-diferencial (TG-ATD) se llevó a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851 con 10-15 mg de muestra bajo flujo de aire (10 cm³/min) y una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

3.3.7) Análisis elemental (AE)

Esta técnica permite determinar el contenido en N, C, S y H de diferentes tipos de muestras. El método analítico está basado en la completa e instantánea oxidación de la muestra a través de una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión (CO₂, H₂O, N₂ y SO₂) son transportados mediante el gas portador (He) y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

En la presente investigación esta técnica se utilizó para la determinación del contenido de carbono e hidrógeno en los catalizadores después de la reacción, permitiendo de esta forma precisar la cantidad de hidrocarburos retenidos en los microporos del catalizador zeolítico después del ensayo catalítico.

3.4) ENSAYOS CATALÍTICOS

3.4.1) Sistema de reacción

La reacción catalítica de oligomerización de etileno se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho fijo. El esquema simplificado del reactor y del resto de elementos del sistema de reacción se muestra en la Figura 3.2.

El sistema de reacción se puede dividir conceptualmente en tres partes que son la sección de alimentación, zona de reacción y zona de recogida de líquidos-análisis de productos.

La zona de alimentación se compone de caudalímetros máscicos (N_2 , A_r y etileno), un manómetro, una llave de tres vías y una válvula de seguridad conectada a una salida de venteo. Los gases se alimentan por medio de balas de gas de alta presión conectadas a sus correspondientes caudalímetros. El etileno se utilizó como gas reactante y el argón como patrón interno, mientras que el nitrógeno tan solo se empleó en el pre- y post-tratamiento, así como en los experimentos en los que se varió la presión parcial de etileno.

La zona de reacción se divide en dos partes, el reactor y la línea de by-pass. El reactor es un tubo de acero inoxidable de 1 cm de diámetro interno. Su temperatura se regula mediante dos resistencias controladas mediante dispositivos electrónicos independientes con ajuste PID. Para registrar las temperaturas el reactor dispone en su interior, a lo largo de su eje central, de una vaina para termopares que recorre el reactor longitudinalmente. En el interior de la vaina se colocan tres termopares de manera que el extremo de medida de los mismos se encuentra equidistante a lo largo de toda la longitud del lecho catalítico. El punto de medida de los sistemas de control PID asociado con las resistencias calefactoras superior e inferior, corresponden con los termopares superior e inferior, respectivamente. En cambio, el termopar central no se encuentra incorporado en ningún sistema de control y se usa como sonda móvil para registrar la temperatura a lo largo del lecho catalítico. En cuanto a la línea de by-pass, se utiliza cuando se quiere desviar los gases alimentados para evitar que pasen por el

reactor y está conectada directamente a la válvula de regulación de presión (Badger-Meter).

Finalmente la zona de recogida de líquidos-análisis de productos de reacción consta de varias partes que se detallan a continuación. En primer lugar, aguas abajo del reactor, se encuentra una trampa de hidrocarburos en la región del equipo que se mantiene presurizada durante los experimentos. La temperatura de esta trampa se mantiene en 150°C mediante una manta calefactora. A continuación, siguiendo la línea en el sentido del flujo, se encuentra la válvula neumática de regulación de presión Badger-Meter y una línea que conecta el sistema de reacción con un cromatógrafo de gases. Esta línea también se mantiene calefactada a 150°C con la intención de evitar la condensación de cualquier producto. Cuando los gases no están siendo analizados pasan por otra línea que los dirige al venteo. Mediante las válvulas 1 y 2 se conecta el sistema de reacción en línea con el cromatógrafo (válvula 1 abierta y válvula 2 cerrada) o a venteo (válvula 1 cerrada y válvula 2 abierta). Se dispone también de una segunda trampa que es un depósito situado justo después de la válvula de control de presión y que por tanto se encuentra a presión atmosférica. Esta trampa se enfría con un baño de hielo y sirve para recoger posibles productos líquidos que no se hayan recogido en la primera trampa. De esta manera evitamos la presencia de hidrocarburos líquidos antes del análisis de los productos de reacción en línea por cromatografía gaseosa.

Por último, cabe destacar que por razones de seguridad todo el sistema de reacción se encuentra en el interior de un armario provisto con un potente sistema de extracción.

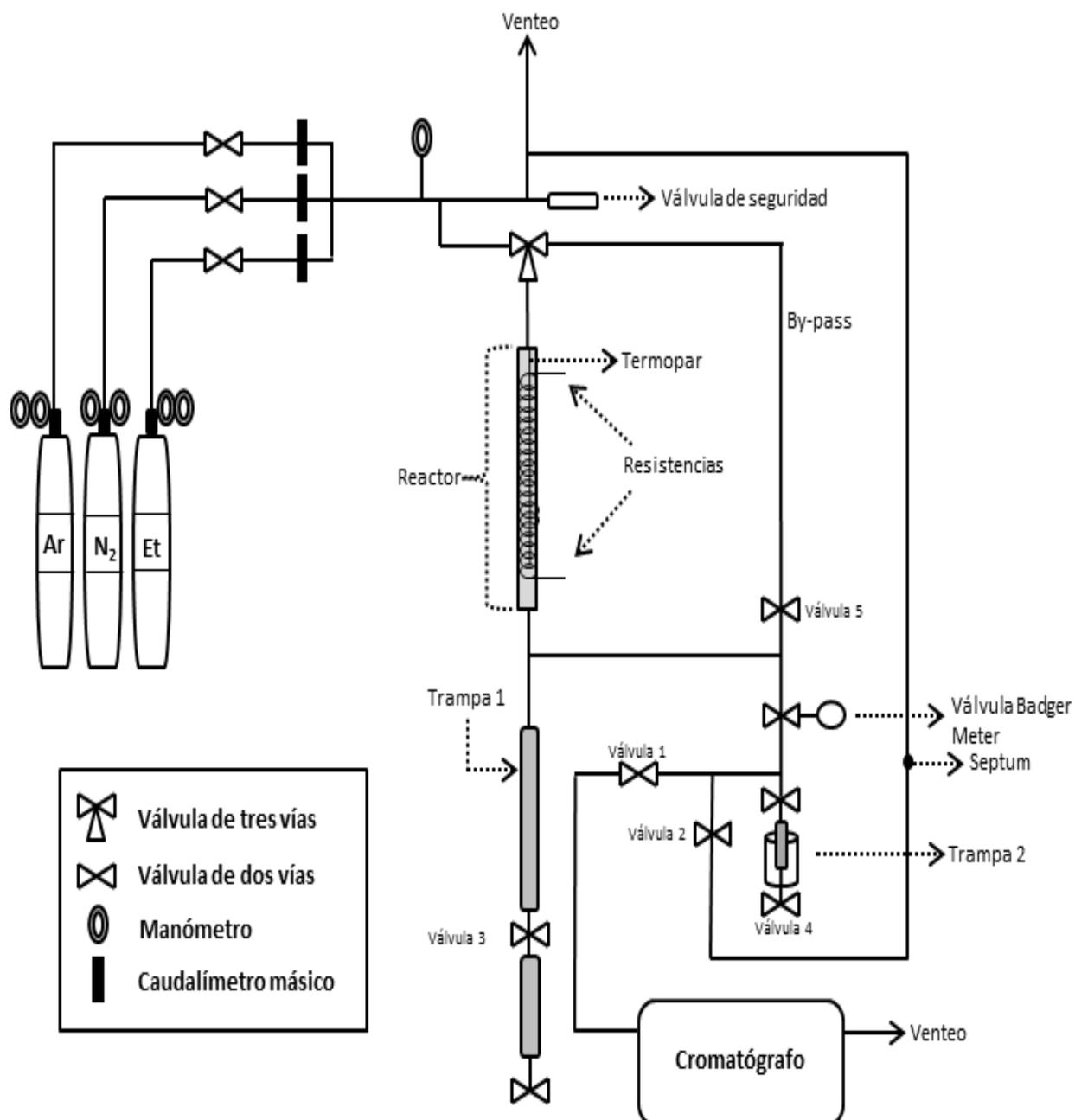


Figura 3.2. Esquema del sistema de reacción

3.4.2) Descripción de los experimentos

Carga de catalizador

Antes de cargar el catalizador en el reactor debe ser pastillado, molturado y tamizado. El tamaño de partícula adecuado es aquel que no produce control por difusión interna, es decir, el tamaño de partícula para el cual la velocidad global del proceso no está controlada por la transferencia de materia en el interior de la partícula

del catalizador. En estudios preliminares se determinó que un tamaño de partícula de 0.25-0.42 mm era adecuado para evitar limitaciones intrapartícula a la transferencia de materia.

Por tanto, el catalizador se tamiza a un tamaño de partícula de 0.25-0.42 mm y se diluye en un inerte como SiC (>0.6 mm), para evitar la posible formación de gradientes de temperatura en el lecho catalítico. La masa de catalizador utilizada en cada experimento variará dependiendo de la velocidad espacial requerida.

Antes de cargar el catalizador, se coloca sobre la rejilla del reactor una capa de lana de cuarzo de 1 cm de espesor. A continuación, se añade sobre la lana de cuarzo el catalizador tamizado y diluido. La carga se efectúa dividiendo en tres partes la cantidad total de catalizador y diluyente y cargando por separado cada una de las partes, con el fin de conseguir la mayor homogeneidad posible en la distribución del catalizador y el CSi en el lecho.

Tras la carga del catalizador en el reactor se comprueba la ausencia de fugas en el sistema. En primer lugar se cierra el sistema y las válvulas todo-nada 1, 2, 3, 4 y 5 (ver válvulas en el esquema). Después se aumenta la presión con N₂, unos 10 bares por encima de la presión que se utilizará en reacción. Una vez alcanzada la presión deseada se cierra el flujo de N₂ y se mantiene el sistema en estas condiciones durante al menos 30 minutos. Si la presión del sistema no desciende es indicativo de la ausencia de fugas.

Pretratamiento

Tras verificar la estanqueidad del equipo y antes de la reacción, se inicia el tratamiento de activación del catalizador. El pretratamiento se realiza a 300°C, presión atmosférica y con un flujo de 50 ml/min de N₂ durante 15 horas (rampa de calentamiento 5°C/min).

Ensayo catalítico

Una vez finalizado el pretratamiento se disminuye la temperatura hasta la temperatura de reacción y se aumenta la presión con N_2 hasta alcanzar la presión de reacción. Cuando la presión y la temperatura se han estabilizado se inicia la alimentación ajustando los flujos de etileno y argón (patrón interno). El flujo de etileno debe ser el adecuado para que se cumpla la velocidad espacial deseada en cada experimento. Experimentos preliminares aseguraron que el caudal de etileno utilizado no producía control de la velocidad de reacción por difusión interpartícula.

A lo largo del experimento, aproximadamente cada 40 min, se desvía la corriente de gases que salen del sistema catalítico hacia el cromatógrafo para realizar los análisis en línea. En cuanto a los productos líquidos recogidos en las trampas 1 y 2, el momento de extracción dependerá del rendimiento a líquidos en cada reacción. Es decir, si el rendimiento a oligómeros líquidos es alto será necesario extraer a lo largo de la reacción cada 2 o 3 horas, en cambio si el rendimiento es bajo se puede hacer en una vez al finalizar la reacción. Una vez extraídos y pesados los productos líquidos de cada trampa se almacenan por separado en viales sellados y bajo refrigeración para poder ser analizados posteriormente por cromatografía gaseosa.

Por último, los productos líquidos obtenidos se someten a una etapa de hidrogenación en un reactor discontinuo a una temperatura de $70^{\circ}C$ y una presión de 30 atm, utilizando un catalizador de hidrogenación comercial (Pd sobre carbón activado, Pd=10wt%, Fluka) previamente reducido a $180^{\circ}C$ durante 3 h en flujo de H_2 . De esta manera se obtienen una mezcla de alcanos que son fácilmente identificados por cromatografía gaseosa.

3.5) ANALISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

La cromatografía gaseosa permite analizar cuantitativa y cualitativamente los componentes de la muestra.

Para el análisis de los productos de reacción obtenidos en la oligomerización de etileno se utilizó un cromatógrafo de gases (VARIAN 3400) con una columna capilar

CTRB 50.2 PONA 50m x 0.2mm x 0.5 μ m, una válvula automática de inyección de muestra y un detector FID. Cuando se va hacer un análisis cromatográfico se cierra la válvula 2 y se abre la válvula 1 conectando de esta forma el sistema de reacción al cromatógrafo.

En el instante anterior a la realización del análisis de los productos de reacción en línea, se extrae una muestra gaseosa con una jeringa de gases a través de un septum situado en la línea de venteo (ver esquema del sistema de reacción). Esta muestra se inyecta en otro cromatógrafo (MP-6C6890) que dispone de un detector de conductividad térmica (TCD) y un sistema de columnas empaquetadas (tamiz molecular 5A y una columna empaquetada Haye Sep Q). Este segundo cromatógrafo permite separar y cuantificar el etileno no reaccionado y el patrón interno (argón). Los productos líquidos, una vez pesados y almacenados, se analizaron en el cromatógrafo VARIAN 3400 descrito anteriormente.

3.6) PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

La interpretación cuantitativa de los resultados cromatográficos se hace en base a la detección de Ar, como gas de referencia interna, en el detector de TCD. En el apartado siguiente se explica en detalle cada uno de los cálculos realizados para determinar la conversión de etileno, la selectividad a los diferentes productos de reacción y la productividad a oligómeros líquidos. En la Figura 3.3 se presenta un análisis típico de olefinas separadas e identificadas en la columna capilar, y cuantificadas en el detector FID.

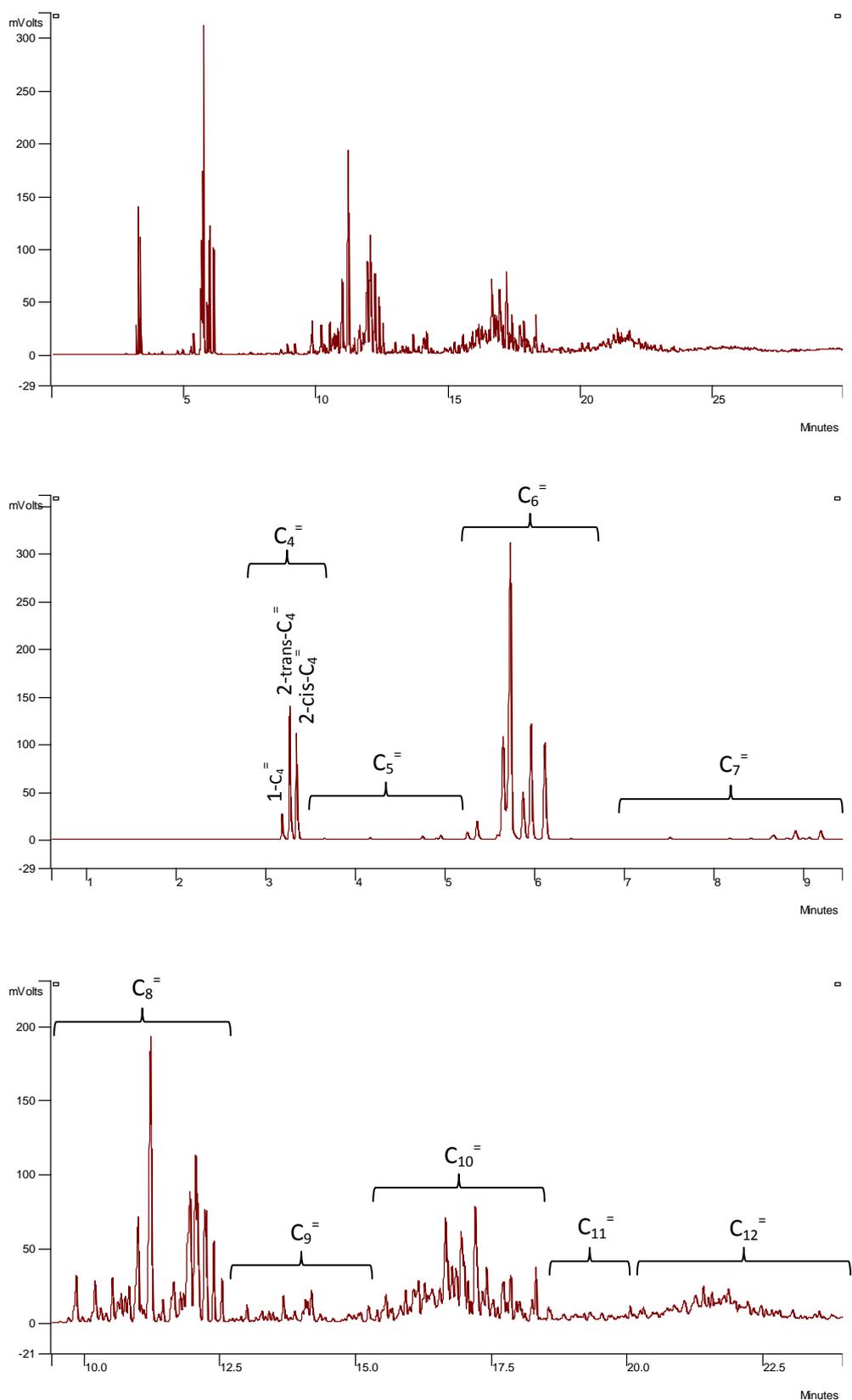


Figura: 3.3: Cromatograma típico del análisis de los productos de reacción obtenidos utilizando el detector FID.

En la Figura 3.4 se muestra un ejemplo de un cromatograma típico donde se puede apreciar el reactivo (etileno) y el patrón interno (argón) separados e identificados mediante el sistema de columnas empaquetadas y cuantificados con el detector TCD.

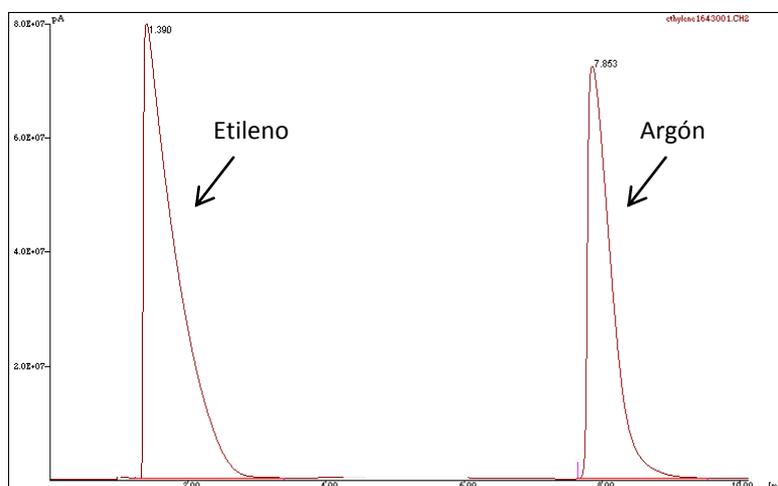


Figura 3.4: Cromatograma típico del análisis del reactivo (etileno) y el patrón interno (argón) obtenidos utilizando el detector TCD.

La conversión de etileno se calcula a partir de las áreas cromatográficas para el etileno y el argón (detector TCD) obtenidos del análisis de los gases de la corriente a la salida y a la entrada del reactor según de la ecuación 5:

$$X_{\text{etileno}} = \frac{\left(\frac{A_{\text{etileno}}}{A_{\text{argón}}}\right)_{\text{TCD}}^{\text{entrada}} - \left(\frac{A_{\text{etileno}}}{A_{\text{argón}}}\right)_{\text{TCD}}^{\text{salida}}}{\left(\frac{A_{\text{etileno}}}{A_{\text{argón}}}\right)_{\text{TCD}}^{\text{entrada}}} \cdot 100 (\%) \quad \text{ec.5}$$

$\left(\frac{A_{\text{etileno}}}{A_{\text{argón}}}\right)_{\text{TCD}}^{\text{entrada}}$ = Cociente entre las áreas cromatográficas de etileno y argón en la alimentación.

$\left(\frac{A_{\text{etileno}}}{A_{\text{argón}}}\right)_{\text{TCD}}^{\text{salida}}$ = Relación entre las áreas cromatográficas de etileno y argón en la corriente que abandona el reactor durante el ensayo catalítico.

El etileno detectado en el TCD a la salida del reactor corresponde al etileno no reaccionado y su flujo molar ($W_{\text{etileno}}^{\text{salida}}$) se calcula mediante la ecuación 6 tomando como referencia el caudal molar de argón introducido en la alimentación.

$$W_{\text{etileno}}^{\text{salida}} = \left[\frac{A_{\text{etileno}}}{A_{\text{argón}} \cdot FR_{\text{et/ar}}}_{\text{TCD}} \right] \cdot W_{\text{argón}}^{\text{entrada}} \quad (\text{mol/min}) \quad \text{ec. 6}$$

$FR_{\text{et/ar}}$ = Factor de respuesta cromatográfico molar para el canal del TCD del etileno respecto del argón. Se obtiene experimentalmente inyectando muestras gaseosas desde cilindros presurizados que contienen mezclas certificadas de gas.

$W_{\text{argón}}^{\text{entrada}}$ = Flujo molar de argón en la alimentación (mol/min).

Como se ha mencionado anteriormente, la distribución de todos los productos de reacción se determina en el cromatógrafo que dispone de un detector FID. El flujo molar de cada uno de los productos detectados en el FID se calcula mediante la ecuación 7, utilizando como base el caudal molar de etileno a la salida del reactor determinado en el TCD (calculado según la ecuación 6).

$$W_i^{\text{salida}} = \left[\frac{A_i/A_{\text{etileno}}}{f_{\text{etileno}}}_{\text{FID}} \right] \cdot \frac{PM_{\text{etileno}}}{PM_i} \cdot W_{\text{etileno}}^{\text{salida}} \quad (\text{mol/min}) \quad \text{ec. 7}$$

W_i^{salida} = Flujo molar del producto "i" en la corriente que abandona el reactor durante el ensayo catalítico (mol/min).

f_{etileno} = Factor de respuesta cromatográfico másico del compuesto "i" respecto al etileno. El factor de respuesta de un hidrocarburo determinado respecto al etileno en un FID se considera uno en todos los casos.

A_i/A_{etileno} = Cociente entre las áreas cromatográficas del compuesto "i" y de etileno, obtenidas en el FID, en la corriente que abandona el reactor durante el ensayo catalítico.

Una vez obtenido el flujo molar de los productos de reacción detectados en el FID, calculamos la productividad a oligómeros líquidos (C_{5+}) a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Productividad } C_{5+} = \sum_{i=5}^n W_i^{\text{salida}} \cdot \frac{1}{60} \cdot \frac{1}{x} \left(\text{mol} \cdot (\text{kg catal} \cdot \text{s})^{-1} \right) \quad \text{ec.8}$$

x = kg de catalizador.

La selectividad al producto "i" se da en porcentaje en peso (wt%) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$S_i = \frac{W_i^{\text{salida}} \cdot PM_i}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \text{etileno}}}^n W_i^{\text{salida}} \cdot PM_i} \cdot 100 \text{ (wt\%)} \quad \text{ec. 9}$$

Por último, en cada análisis se calcula el balance de materia haciendo una comparación entre el flujo másico que abandonan el reactor, ya sea bien en forma de productos o de etileno no convertido, y el flujo másico alimentado como etileno en la mezcla de alimentación .

$$\text{B.M. (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n W_i^{\text{salida}} \cdot PM_i}{W_{\text{etileno}}^{\text{entrada}} \cdot PM_{\text{etileno}}} \cdot 100 \quad \text{ec.10}$$

Si en la reacción se obtienen productos líquidos en las trampas, estos se deben incorporar a los balances de materia para cada análisis. Para ello, se analizan estas muestras por separado y se promedia la masa total recogida por la fracción de área cromatográfica correspondiente al producto en cuestión. A continuación se incorporan a los balances de materia prorrateando entre los análisis en línea correspondientes al periodo del experimento reactivo empleado para acumular productos en las trampas. Los balances de materia en la oligomerización de etileno en condiciones pseudoestacionarias fueron de 100 ± 5 %.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1) CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1) Análisis químico por ICP-OES

La relación Si/Al de la zeolita B determinada por ICP fue Si/Al=12. La composición química de los catalizadores Ni-Beta preparados por intercambio iónico (NiB-ex) y por impregnación (NiB-im) se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Relación Si/Al y contenido de Ni (% peso) obtenidos para los catalizadores Ni-Beta

INTERCAMBIO IÓNICO				IMPREGNACIÓN		
Muestra	Nº de intercambios	Si/Al	Ni (% peso)	Muestra	Si/Al	Ni (% peso)
NiB-ex-1	1	12	0.98	NiB-im-1	12	1.10
NiB-ex-2	2	12	1.67	NiB-im-2	12	2.66
NiB-ex-3	3	12	2.00	NiB-im-3	12	5.00
NiB-ex-4	5	12	2.44	NiB-im-4	12	9.97
NiB-ex-5	7	12	2.44			

La relación Si/Al permaneció constante después de la incorporación de Ni para todos los catalizadores Ni-Beta preparados independientemente del método utilizado para la incorporación de níquel (intercambio iónico o impregnación). Para la serie Ni-Beta preparada por intercambio iónico se observó un aumento del contenido metálico al aumentar el número de intercambios desde uno (NiB-ex-1, Ni=1% en peso) hasta cinco (NiB-ex-4, Ni=2.44% en peso). Después del quinto intercambio, el contenido de níquel no aumentó más tras sucesivos intercambios iónicos (NiB-ex-5, Ni=2.44% en peso).

Para la serie de catalizadores Ni-Beta preparados por impregnación, el contenido metálico determinado por ICP fue muy próximo al contenido de níquel nominal, es decir 1, 2.5, 5 y 10% en peso para los catalizadores NiB-im-1, NiB-im-2, NiB-im-3 y NiB-im-4, respectivamente.

4.1.2) Estudio de cristalinidad de los catalizadores Ni-Beta y de la presencia de NiO mediante XRD

Los difractogramas de rayos X obtenidos para las series de catalizadores Ni-Beta preparados por intercambio iónico e impregnación se muestran en las Figuras 4.1 y 4.2 respectivamente.

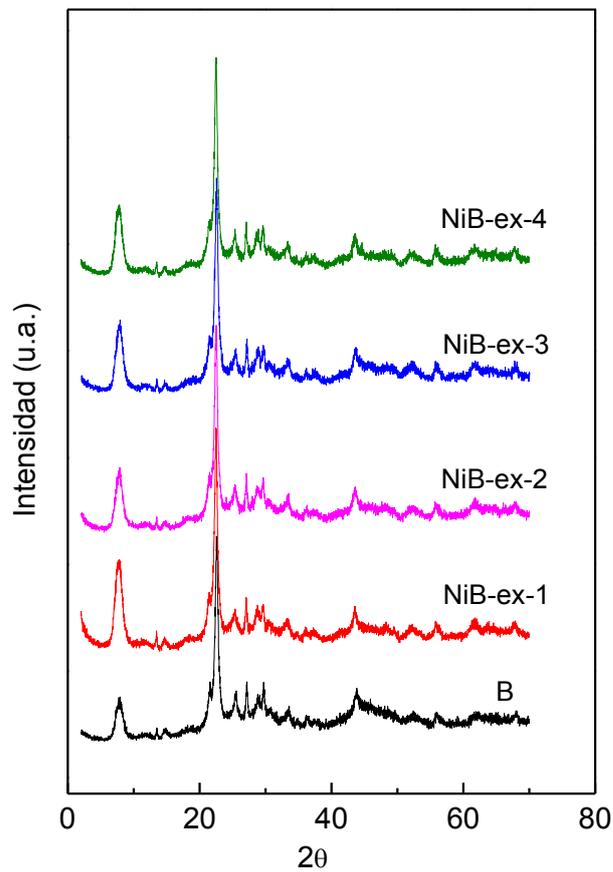


Figura 4.1: Difractogramas de rayos X de la zeolita B y los catalizadores Ni-Beta preparados por intercambio iónico a diferentes contenidos de Ni.

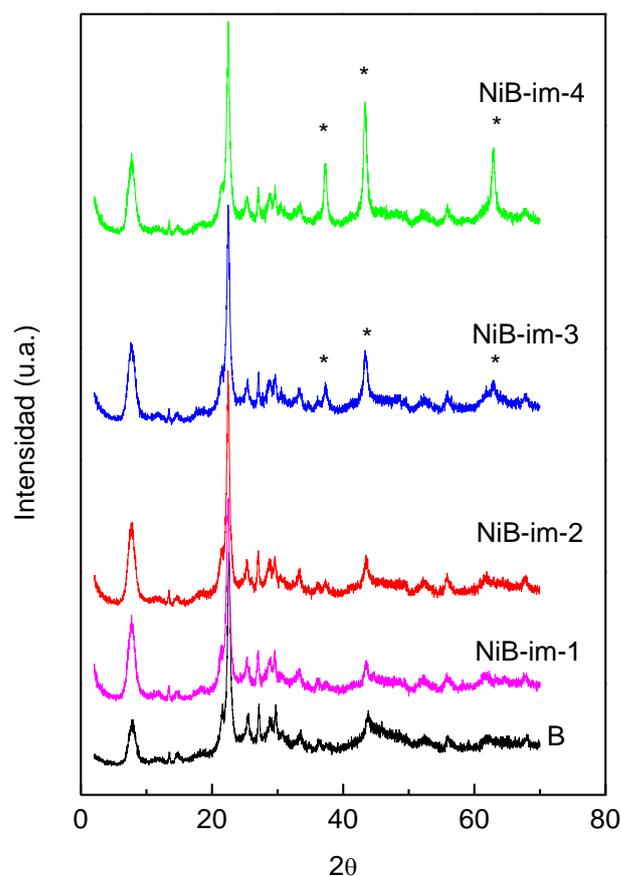


Figura 4.2: Difractogramas de rayos X de la zeolita B y los catalizadores Ni-Beta preparados por impregnación a diferentes contenidos de Ni. (*): Bandas de difracción de los cristales NiO.

La cristalinidad de todos los catalizadores se mantuvo después de la incorporación de níquel independientemente del método de preparación utilizado, obteniéndose una cristalinidad respecto a la zeolita Beta superior al 95% para todos los catalizadores Ni-Beta estudiados.

Los catalizadores Ni-Beta preparados por intercambio iónico no mostraron líneas de difracción correspondientes a NiO ($2\theta = 37.1^\circ$, 43.3° y 62.8°) lo que pone de manifiesto una elevada dispersión de las especies de Ni para los catalizadores de esta serie (Figura 4.1). Para la serie de catalizadores Ni-Beta preparados por impregnación, se detectaron picos de difracción correspondientes a NiO para los catalizadores NiB-im-3 y NiB-im-4 (Figura 4.2). Estos resultados revelan la presencia de cristales de NiO con un tamaño detectable por DRX para los catalizadores Ni-Beta con un contenido de Ni igual o superior al 5% en peso.

4.1.3) Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno

En la Tabla 4.2 se muestran las propiedades texturales de la zeolita Beta y de los catalizadores Ni-Beta preparados por intercambio iónico e impregnación.

Tabla 4.2: Propiedades texturales de la zeolita Beta y los catalizadores Ni-Beta preparados por intercambio iónico e impregnación.

ZEOLITA BETA					
Muestra		Área BET (m ² /g)	Volumen microporo (cm ³ /g)		
Zeolita B		608	0.185		
INTERCAMBIO IÓNICO			IMPREGNACIÓN		
Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen microporo (cm ³ /g)	Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen microporo (cm ³ /g)
NiB-ex-1	602	0.187	NiB-im-1	581	0.182
NiB-ex-2	601	0.186	NiB-im-2	581	0.184
NiB-ex-3	610	0.189	NiB-im-3	551	0.176
NiB-ex-4	600	0.186	NiB-im-4	516	0.165

Para la serie de catalizadores preparados por intercambio iónico no se observó variación en el área BET ni en el volumen de microporo al aumentar el contenido de níquel. Por el contrario, para la serie de catalizadores preparados por impregnación se observó un ligero descenso tanto en el área específica como en el volumen de microporo al aumentar el contenido de níquel, fundamentalmente para las muestras con un contenido metálico del 5.0 y el 9.97% en peso.

La formación de cristales de NiO a partir de un contenido metálico del 5% en peso (Figura 4.2) podría ocasionar un bloqueo parcial de los poros de la zeolita, obstaculizando el acceso de las moléculas de N₂ durante los experimentos de adsorción.

4.1.4) Reducción termoprogramada (TPR-H₂)

Mediante la técnica de reducción termoprogramada con H₂ se determinó la localización de los centros de níquel en la estructura de la zeolita Beta para las series preparadas tanto por intercambio iónico como por impregnación (Figura 4.3a y 4.3b, respectivamente).

Como se muestra en la Figura 4.3, se distinguen dos zonas de reducibilidad de las especies de níquel: a baja temperatura (zona sombreada) y a alta temperatura (zona sin sombrear).

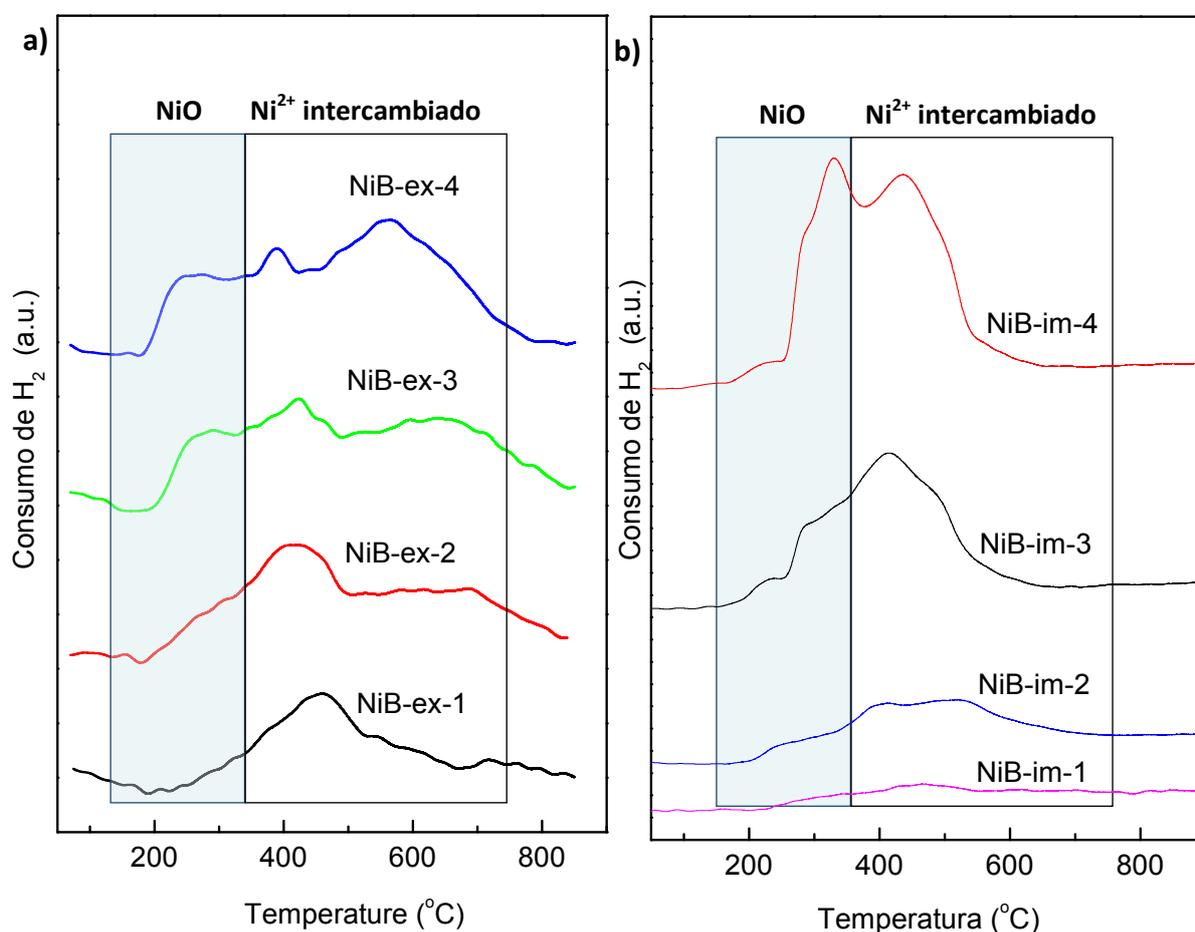


Figura 4.3: Perfiles de TPR de los catalizadores Ni-Beta preparados por intercambio iónico (4.3a), y por impregnación (4.3b).

Para poder discriminar los diferentes picos de reducción detectados en los perfiles de TPR se llevó a cabo una deconvolución Gaussiana. En la Figura 4.4 se muestran dos

ejemplos de datos descompuestos a bandas Gaussianas para los catalizadores NiB-ex-4 y NiB-im-3.

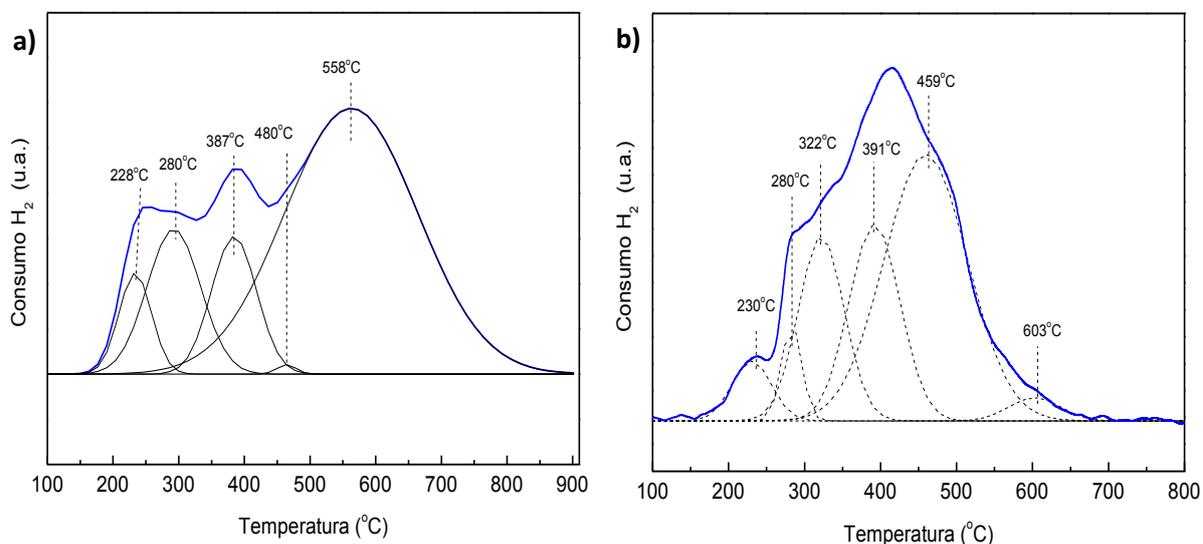


Figura 4.4: Deconvolución del perfil de TPR a curvas Gaussianas para los catalizadores NiB-ex-4 (a) y NiB-im-3 (b).

En la zona a baja temperatura se detectaron tres picos de reducción a 230°C, 280°C y 320°C que corresponden a la reducción de partículas de NiO [56,57], probablemente de diferente tamaño de cristal. El consumo de H₂ es proporcional a las áreas de los picos detectados en los experimentos de RTP, por lo que se puede concluir que al aumentar la carga metálica en ambas series de catalizadores Ni-Beta (intercambio o impregnación) se produce un aumento en la proporción de níquel presente como NiO (Figuras 4.3a y 4.3b).

En la zona a alta temperatura se detectaron tres picos de reducción a 389-415 °C, 460-502°C y 558-603°C que se han asignado a la reducción de especies de níquel en posiciones de intercambio en diferentes sitios cristalográficos de la estructura de la zeolita Beta. Concretamente, Penkova y col. [58] asignaron los picos de reducción a 387°C, 487°C y 557-637°C detectados en un catalizador Ni-Beta a especies catiónicas de níquel ocupando las posiciones α , β y γ en la estructura de la zeolita Beta. Esta asignación la realizaron en base a una publicación previa de B.Wichterlová y col. [59] donde empleando técnicas de UV-Vis-NIR y FTIR los autores identificaron tres centros

catiónicos distintos en un catalizador Co-Beta. Vieron que estos cationes divalentes (Co^{2+}) se acomodaban en posiciones de intercambio que se encuentran localizados en diferentes poliformos de la estructura Beta y en distintas posiciones (α - β - γ) dentro del sistema de canales de la zeolita (Figura 4.5). Los centros α están presentes en el poliformo C, en un anillo alargado de seis miembros que se forma por la conexión de dos anillos de cinco miembros. Los centros β se encuentran en los poliformos A y B, en anillos deformados de seis miembros de las cajas hexagonales. Finalmente, los centros γ se encuentran también en los poliformos A y B pero en el interior de las cajas hexagonales.

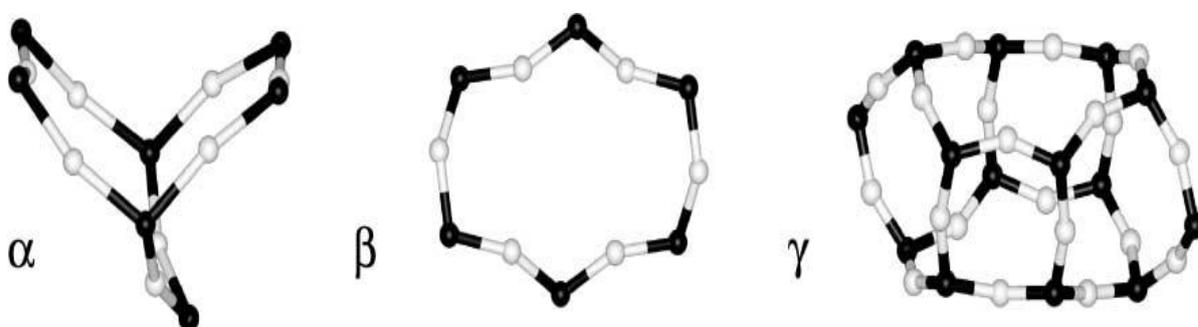


Figura 4.5: Localización de centros α - β y γ en la zeolita Beta [28].

Como puede observarse en la Figura 4.3a y 4.3b, el consumo de H_2 en la zona de reducción a alta temperatura (es decir, la cantidad de níquel ocupando posiciones de intercambio) aumentó con el contenido metálico en ambas series de catalizadores Ni-Beta.

4.1.5) Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Como se ha comentado en el apartado 3.3.5, las propiedades ácidas de los catalizadores Ni-Beta se estudiaron por espectroscopía infrarroja con adsorción-desorción de piridina. Esta técnica permitió la determinación de la densidad de centros ácidos de los catalizadores (distinguiendo entre acidez Brønsted y acidez Lewis). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resultados de acidez Brønsted y Lewis determinados a partir de espectros FTIR de adsorción de piridina (desorción a 250°C) para los catalizadores Ni-Beta con distinta carga metálica preparados por intercambio iónico e impregnación.

ZEOLITA BETA							
Muestra	IR-piridina ($\mu\text{mol/g}$)						
	Brønsted			Lewis			
Zeolita B	160			128			
INTERCAMBIO IÓNICO				IMPREGNACIÓN			
Muestra	Ni (%peso)	IR-piridina		Muestra	Ni (%peso)	IR-piridina	
		Brønsted	Lewis			Brønsted	Lewis
		($\mu\text{mol/g}$)				($\mu\text{mol/g}$)	
NiB-ex-1	0.98	118	108	NiB-im-1	1.10	120	124
NiB-ex-2	1.67	103	141	NiB-im-2	2.66	55	144
NiB-ex-3	2.00	93	170	NiB-im-3	5.00	50	167
NiB-ex-4	2.44	70	179	NiB-im-4	9.97	45	139

Para la serie de catalizadores Ni-Beta preparada por intercambio iónico, la densidad de centros ácidos Brønsted totales (determinados a una temperatura de desorción de piridina de 250°C) disminuyó al aumentar el número de intercambios, es decir, al aumentar el contenido de níquel en la serie. Este hecho pone de manifiesto un aumento en la cantidad de níquel ocupando posiciones de intercambio al aumentar el número de intercambios iónicos. El mismo comportamiento se observó para la serie de catalizadores preparados por impregnación, con una disminución de la densidad de centros ácidos Brønsted al aumentar el contenido de níquel del catalizador.

Por otra parte, la densidad de centros ácidos Lewis total (banda IR a 1450 cm^{-1}) aumentó con el contenido de níquel para la serie de catalizadores preparados por intercambio iónico. La acidez Lewis en zeolitas se suele asociar a la presencia de especies de aluminio extrarred [60]. Experimentos de Al-RMN (no mostrados) indicaron una disminución en la proporción de especies de aluminio extrarred al aumentar en contenido de níquel, tanto para la serie de impregnación como para la de intercambio. Por lo tanto, el aumento en la acidez Lewis observado en la serie NiB-ex al aumentar el contenido de níquel está relacionado únicamente con el aumento de Ni^{2+} en posiciones de intercambio. De hecho, la presencia de una banda a 1608 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo se ha atribuido en la literatura a la presencia de especies

catiónicas Ni^{2+} [39]. El aumento en la intensidad de esta banda al aumentar el contenido de níquel en la serie de intercambio (no mostrado) confirmó el incremento en la cantidad de cationes Ni^{2+} en posiciones de intercambio.

Por otra parte la densidad de centros ácidos Lewis aumentó en la serie de impregnación al aumentar el contenido de níquel de 1.1 a 5 % en peso y luego disminuyó para un contenido de níquel del 10% en peso (Tabla 4.3). La intensidad de la banda a 1608 cm^{-1} (no mostrada) también pasó por un máximo con el contenido de níquel en la serie de impregnación (máximo a $\text{Ni}=5\%$ en peso). Por tanto, la variación en la densidad de centros ácidos Lewis al aumentar el contenido de níquel en la serie NiB-im parece deberse fundamentalmente a variaciones en la cantidad de cationes Ni^{2+} ocupando posiciones de intercambio. Estos resultados parecen contradecir los de reducción a temperatura programada presentados en el apartado 4.1.4, donde se observó un aumento en la cantidad de níquel ocupando posiciones de intercambio al aumentar el contenido de níquel del catalizador (tanto para la serie Ni-B-ex como para la Ni-B-im). La temperatura de desorción de piridina utilizada para la determinación de la acidez de los catalizadores Ni-Beta fue de 250°C como ya se ha indicado anteriormente. Esta temperatura es adecuada para la determinación de la acidez total Brønsted de una zeolita pero posiblemente no lo sea para la detección de los centros Lewis originados por la presencia de cationes Ni^{2+} , ya que se trata de centros más débiles, por lo que es posible que a 250°C no estemos detectando todos los centros Ni^{2+} presentes en los catalizadores Ni-Beta. Además, la formación de cristales de NiO a partir de un contenido metálico del 5% en peso (Figura 4.2) podría producir un bloqueo parcial de los poros de la zeolita, obstaculizando el acceso de las moléculas de piridina a los centros de Ni^{2+} .

4.2) OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO EN Ni-BETA

4.2.1) Estudios preliminares

Para que la adquisición de datos experimentales sea adecuada se deben considerar las siguientes características [61]:

- Isotermicidad.
- Idealidad de flujo.
- Ausencia de gradientes térmicos y de concentración en la interfase e intrafase.

4.2.1.1) Isotermicidad

En el lecho catalítico la temperatura ha de ser constante. Los métodos experimentales para reducir los gradientes de temperatura son fundamentalmente la disminución del diámetro del reactor (D), dilución de la alimentación y dilución del catalizador con un inerte.

En los experimentos llevados a cabo en este proyecto la isotermicidad en el lecho catalítico se aseguró mediante:

1. La utilización de un sistema de control de temperatura específico (descrito en el apartado 3.4.1).
2. La dilución del catalizador con un inerte (carburo de silicio).
3. La dilución de la alimentación de etileno con argón (utilizado como standard interno para los análisis cromatográficos) y nitrógeno (en los experimentos en los que se varió la presión parcial).

4.2.1.2) Idealidad de flujo (flujo de pistón)

Para asegurar idealidad de flujo se deben cumplir las siguientes condiciones:

- El diámetro del reactor debe ser al menos 10 veces superior al diámetro de la partícula catalítica (d_p).
 - $D/d_p \geq 10$ ($D=10$ mm; $d_p = 0.2-0.4$ mm)

$$D/d_p = 10/0.4 = 25$$

- Para sistemas gas-sólido la longitud del lecho catalítico (L) debe ser al menos 50 veces mayor al diámetro de la partícula.

$$- \quad L/d_p \geq 50 \quad (V=6.5 \text{ cm}^3) \quad (H=V/\pi \cdot r^2=6.5/3.14 \cdot 0.5^2= 8.28 \text{ cm})$$

$$L/d_p = 8.28/0.04 = 207$$

Por tanto, se cumplen las dos condiciones necesarias para asegurar el flujo de pistón.

4.2.1.3) Resistencias difusionales

Los experimentos para verificar la ausencia de gradientes extra-partícula e intra-partícula deben llevarse a cabo a la temperatura de reacción más elevada que se vaya a utilizar puesto que en caso de existir limitaciones al transporte de materia estas serán más relevantes a las temperaturas más elevadas.

4.2.1.3.1) Difusión extra-partícula

Un procedimiento típico para verificar la ausencia de fenómenos de difusión externa consiste en realizar ensayos modificando la cantidad de catalizador y manteniendo la velocidad espacial constante, variando adecuadamente los caudales de alimentación [62].

Este test diagnóstico se basa en el principio de que en ausencia de limitaciones al transporte de extra-partícula, la conversión a cualquier velocidad espacial debe ser independiente de la velocidad lineal a través del lecho.

Se llevaron a cabo diferentes test catalíticos, aumentando tanto la velocidad de flujo del reactante (volumen de reactante por unidad de tiempo) como la cantidad de catalizador, manteniendo constante la velocidad espacial (WHSV; acrónimo: weight hourly space velocity). La conversión de reactivo aumentará con el flujo de reactivo si se producen limitaciones a la difusión externa (flujos bajos).

En la Figura 4.6 se muestran los resultados de los ensayos catalíticos realizados con el catalizador NiB-im-3 utilizando distintos caudales de etileno y distintos pesos de catalizador, a una velocidad espacial constante de 2.1h^{-1} .

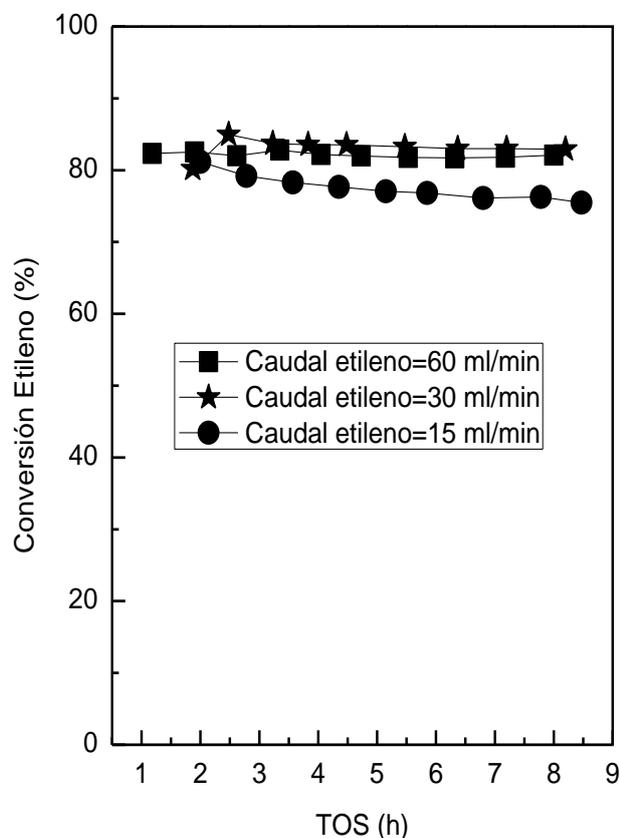


Figura 4.6: Conversión de etileno (%) frente a TOS (h) (acrónimo: time on stream) para el catalizador NiB-im-3 a diferentes caudales de etileno. Condiciones de reacción: $T=200^{\circ}\text{C}$; $\text{WHSV}=2.1\text{h}^{-1}$, $P_T=35\text{ bar}$, $P_{\text{etileno}}=26\text{ bar}$.

Como puede observarse, tan solo se aprecian limitaciones por difusión externa a 200°C cuando se emplean caudales de etileno por debajo de 30 ml/min , por lo que todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando un flujo de etileno igual o superior a 30 ml/min .

4.2.1.3.2) Difusión intra-partícula

Para evitar gradientes intra-partícula el tamaño de partícula debe ser disminuido lo máximo posible. Un test diagnóstico útil para comprobar si estamos limitados o no por la difusión interna consiste en determinar la conversión en función del tamaño de

partícula (pellet) del catalizador a una temperatura y WHSV constante [62]. Si la conversión es constante, indica que no estamos limitados por transferencia de materia en la intrafase.

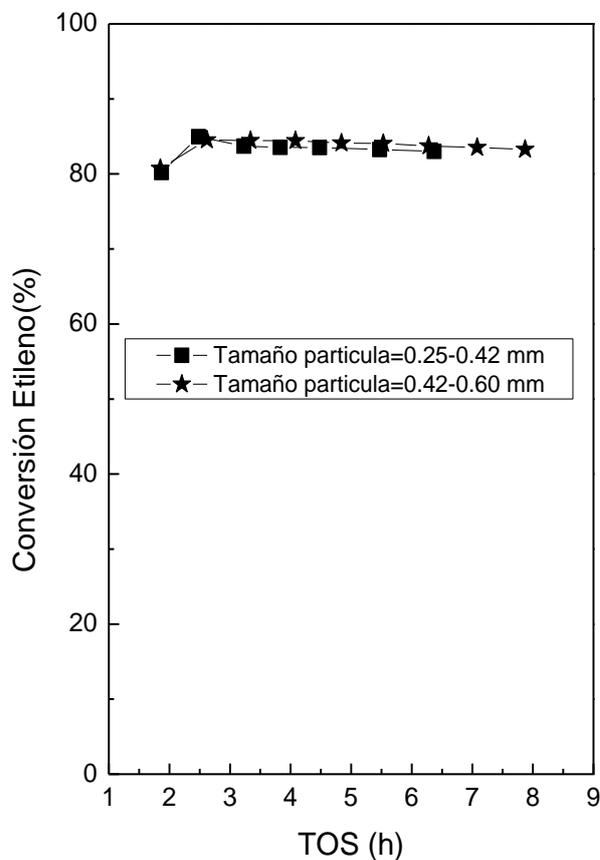


Figura 4.7: Conversión de etileno (%) frente al tiempo de reacción (h) para el catalizador NiB-im-3 con distinto tamaño de partícula. Condiciones de reacción: $T=200^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}= 2.1 \text{ h}^{-1}$, $P_{\text{T}}=35 \text{ bar}$, $P_{\text{etileno}}=26 \text{ bar}$.

Como muestra la Figura 4.7, no se observan limitaciones por transferencia de masa intrapartícula en el rango de tamaños de partícula de 0.25-0.60mm. En base a estos resultados se seleccionó un tamaño de partícula de 0.25-0.40 mm para llevar a cabo los experimentos.

4.2.2) Reproducibilidad experimental

La reproducibilidad experimental se llevó a cabo con el catalizador NiB-im-3 analizando los resultados en cuanto a actividad y selectividad en unas condiciones de reacción fijas.

Como se puede ver en la Tabla 4.4, los resultados obtenidos muestran una elevada reproducibilidad del sistema de reacción tanto en la actividad catalítica como en la distribución de los productos de reacción.

Tabla 4.4: Ensayos de reproducibilidad con el catalizador NiB-im-3 a TOS≈8h. Condiciones de reacción: T=120°C; WHSV=2.1h⁻¹, P_T=35 bar; P_{etileno}=26 bar.

X _{etileno} (%)	Distribución de oligómeros (% peso)						Prod C ₅₊ (mmol _{olig.líquidos} /kg _{catal} /s)	B.M (%)
	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₂₊		
81	38.5	12.1	11.8	13.6	9.2	12.5	2.2	101
80	37.6	10.6	11.5	14.6	10.9	12.9	2.4	105
78	39.4	10.5	11.6	14.6	9.9	12.2	2.3	104
83	37.4	10.5	12.1	14.7	10.0	12.6	2.3	99

4.2.3) Actividad y estabilidad de catalizadores Ni-Beta en la oligomerización de etileno

Para poder comparar la actividad catalítica de los catalizadores Ni-Beta preparados con distinta carga metálica mediante intercambio iónico e impregnación, se ensayaron todos ellos en las mismas condiciones de reacción (WHSV=2.1 h⁻¹, T=120°C, P=35 atm, P_{etileno}=26 atm).

En las Figuras 4.8a y 4.8b se muestra la conversión de etileno (%) frente al tiempo de reacción (TOS) obtenida para la serie de catalizadores NiB-ex y NiB-im, respectivamente.

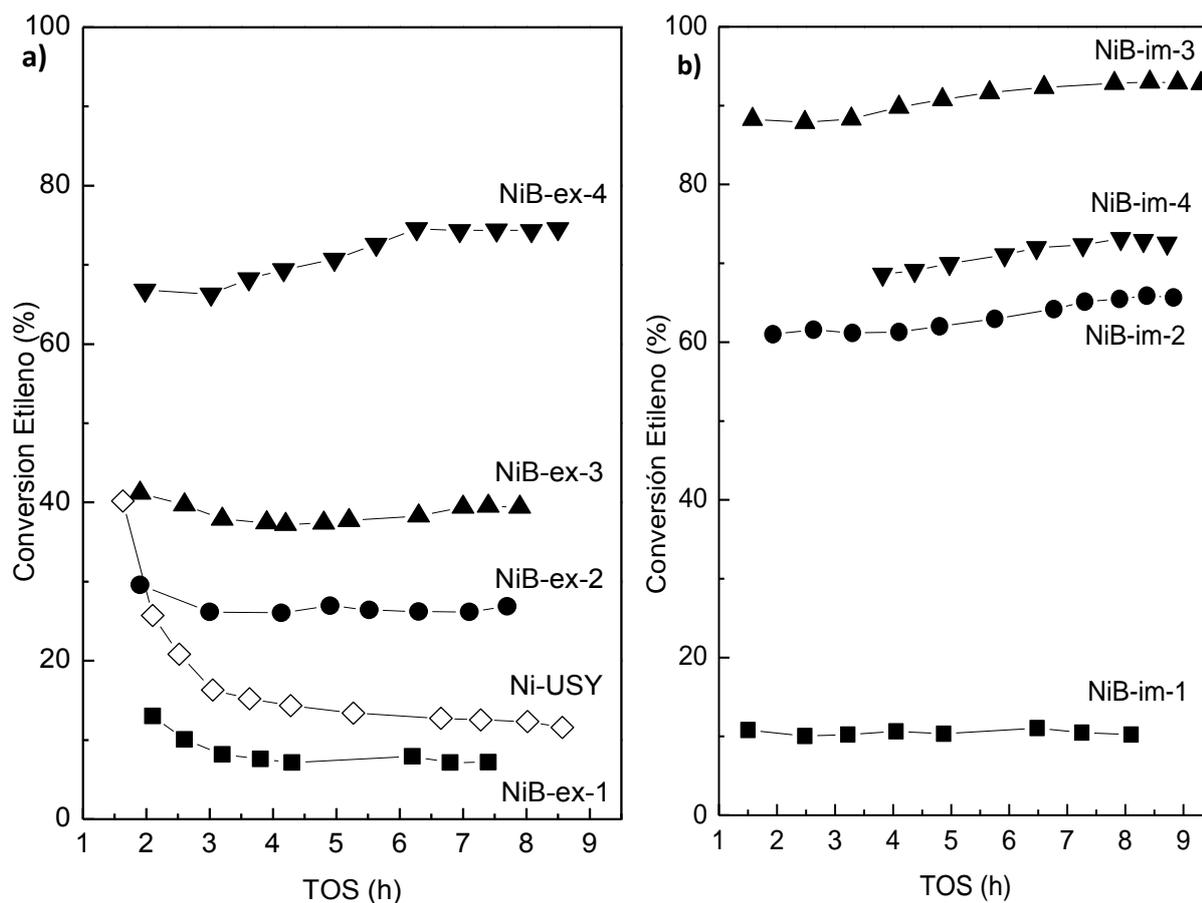


Figura 4.8 Conversión de etileno (%) frente al tiempo de reacción (h) para los catalizadores preparados por intercambio iónico NiB-ex (a) y para los catalizadores preparados por impregnación NiB-im (b). Condiciones de reacción: $T=120^{\circ}\text{C}$; $\text{WHSV}=2.1\text{h}^{-1}$, $P_{\text{T}}=35\text{ bar}$, $P_{\text{etileno}}=26\text{ bar}$.

Después de un periodo inicial de estabilización de la actividad (3-5 horas) se observó estabilidad catalítica en la oligomerización de etileno en catalizadores Ni-Beta, al menos en los tiempos de reacción estudiados (aproximadamente 9 horas). Tal y como se comentó en el apartado de introducción, los catalizadores Ni-zeolita estudiados hasta el momento en la literatura, presentan desactivación del catalizador con el tiempo de reacción en la oligomerización de etileno. Las limitaciones difusionales intracristalinas producen un enriquecimiento de oligómeros pesados en los microporos que conducen a la desactivación del catalizador. Con el fin de comparar los resultados de estabilidad de los catalizadores Ni-Beta con los de otros catalizadores estudiados en la literatura se preparó un catalizador Ni-USY (Ni=1.7 % en peso) por intercambio iónico siguiendo el mismo protocolo de preparación descrito en el

apartado 3 (procedimiento experimental). Como se observa en la Figura 4.8a este catalizador sufrió una severa desactivación con el tiempo de reacción. En el caso de los catalizadores Ni-Beta la ausencia de supercavidades (que si están presentes en otras zeolitas como la USY) parece impedir la formación de oligómeros muy voluminosos, incapaces de difundir al exterior de los cristales zeolíticos. Además, el pequeño tamaño de la zeolita Beta (23 nm y 700nm para las zeolitas Beta y USY, respectivamente) parece aumentar la difusión de los oligómeros formados, favoreciendo la estabilidad del catalizador.

En la Figura 4.9 se muestra la conversión de etileno (%) frente al contenido de níquel (% peso) para todos los catalizadores Ni-Beta estudiados.

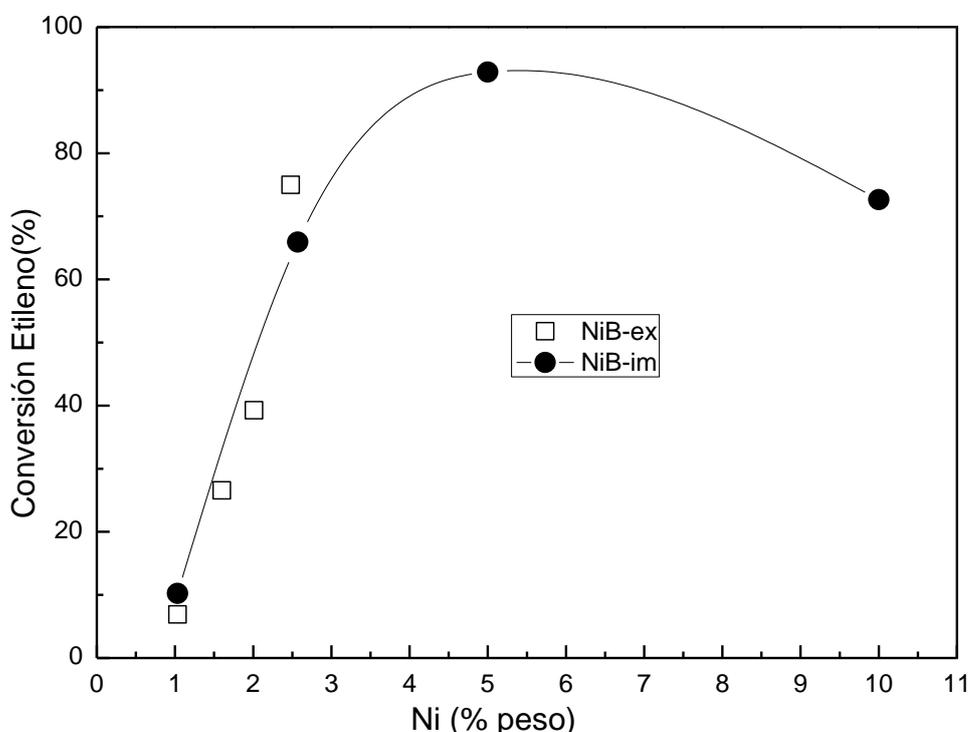


Figura 4.9: Conversión de etileno (%) frente al contenido metálico (% en peso) de los distintos catalizadores Ni-Beta a TOS \approx 8h. Condiciones de reacción: WHSV=2.1 h⁻¹, T=120°C, P_T=35 bar, P_{etileno}=26 bar.

La actividad en todos los catalizadores Ni-Beta varió con el contenido metálico para las dos series de catalizadores estudiados, NiB-ex y NiB-im. Como se puede observar en la Figura 4.9, la conversión de etileno pasó por un máximo con el contenido de níquel. La mayor actividad se obtuvo con el catalizador NiB-im-3 (Ni=5 % peso).

Está generalmente aceptado en la literatura que las especies catiónicas de níquel en posiciones de intercambio son los centros activos para la oligomerización heterogénea de etileno [17,44]. En la presente Tesis de Máster, a partir de los datos obtenidos de TPR, se determinó que las especies de níquel en los catalizadores Ni-Beta están presentes como cristales de NiO y como níquel ocupando posiciones de intercambio. Puesto que se encontró una adecuada correlación entre el consumo de H₂ en los experimentos de TPR y la cantidad de Ni determinada por ICP (asumiendo que todo el níquel se redujo de Ni²⁺ a Ni⁰ en los experimentos de TPR), la cantidad de Ni ocupando posiciones de intercambio se determinó a partir del consumo de H₂ asociado a las áreas de los picos a 389-415 °C, 460-502°C y 558-603°C.

Sorprendentemente, se vió que la actividad catalítica pasaba por un máximo con el contenido total de níquel ocupando posiciones de intercambio, tal y como muestra la Figura 4.10, lo que planteó la hipótesis de que quizás no todas las especies de Ni²⁺ ocupando posiciones de intercambio presentan la misma actividad.

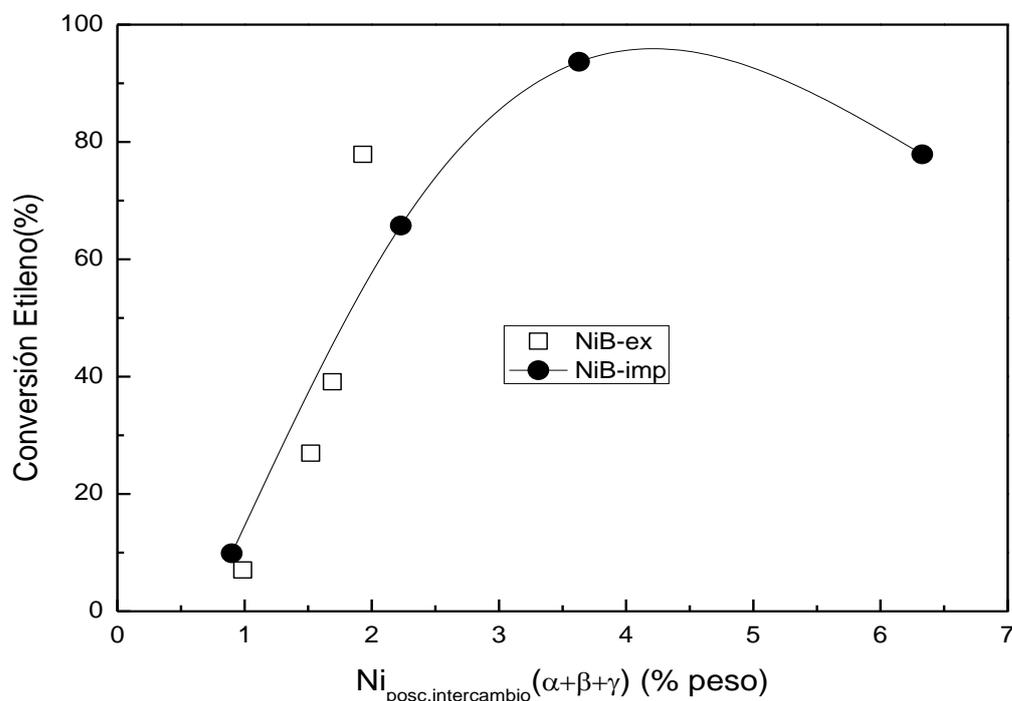


Figura 4.10: Conversión de etileno (%) frente a la cantidad de Ni ocupando las posiciones de intercambio α , β y γ (determinado por TPR) de los distintos catalizadores Ni-Beta a TOS \approx 8h. Condiciones de reacción: WHSV=2.1 h⁻¹, T=120°C, P_T=35 bar, P_{etileno}=26 bar.

Sin embargo, se encontró una buena relación lineal con la actividad catalítica si se tienen en cuenta sólo las especies catiónicas de Ni localizadas en las posiciones cristalográficas β y γ de la estructura Beta (Figura 4.11).

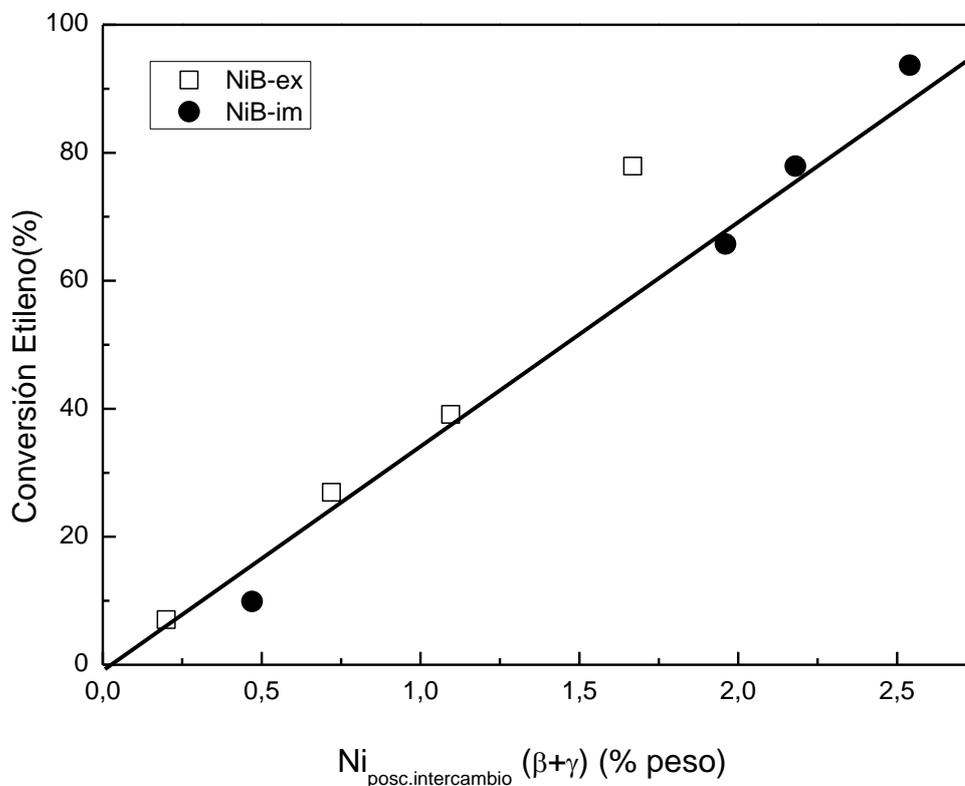


Figura 4.11: Conversión de etileno (%) frente a la cantidad de Ni ocupando las posiciones de intercambio β y γ (determinado por TPR) de los distintos catalizadores Ni-Beta a TOS \approx 8h. Condiciones de reacción: WHSV=2.1 h⁻¹, T=120°C, P_T=35 bar, P_{etileno}=26 bar.

Tal como muestra la Figura 4.11, el máximo en cuanto a actividad catalítica (NiB-im-3) corresponde al catalizador que contiene una mayor cantidad de níquel en posiciones β y γ .

4.2.4) Distribución de productos de reacción

En las Figuras 4.12a y 4.12b se muestra la selectividad a los diferentes productos de reacción obtenida en ambas series de catalizadores (NiB-ex y NiB-im). En todos los casos la mayor parte de los productos obtenidos son olefinas en el rango C₄-C₁₂ con

una selectividad del 98% a oligómeros que contienen un número par de átomos de carbono.

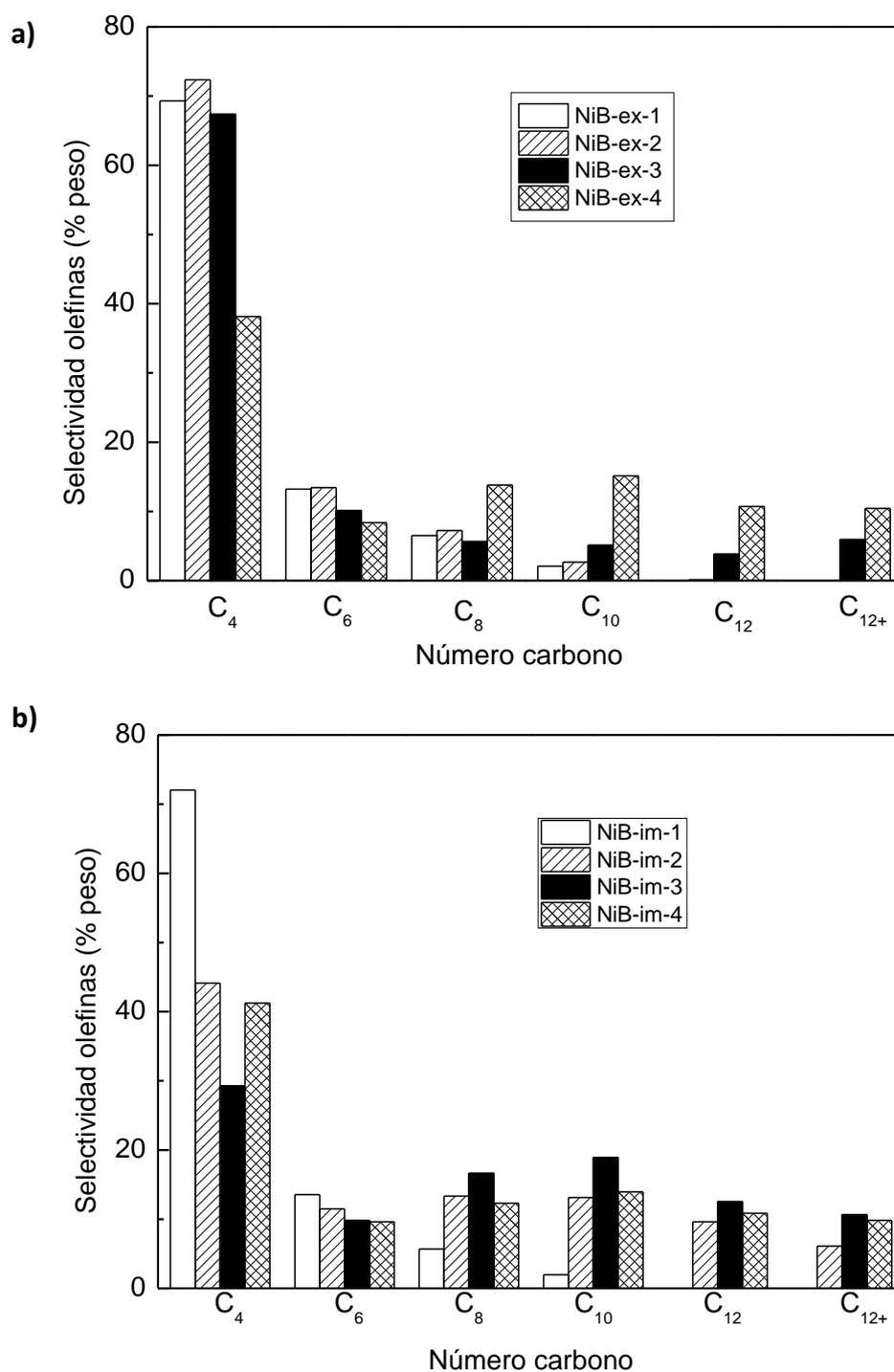


Figura 4.12: Selectividad a olefinas obtenida con los catalizadores Ni-Beta preparados por a) intercambio iónico, b) impregnación a TOS≈8h. Condiciones de reacción: T=120°C, WHSV = 2.1 h⁻¹, P_T=35 bar, P_{etileno}=26 bar.

Como puede observarse, los catalizadores que presentan una conversión de etileno menor al 40% (aquellos con contenidos de Ni \leq 2% en peso) mostraron una distribución de productos Schulz-Flory. Para mayores conversiones de etileno todos los catalizadores mostraron una distribución de oligómeros líquidos centrada en la fracción C₈-C₁₀. Este hecho se debe probablemente a la contribución de los centros ácidos Brønsted de la zeolita a través del mecanismo de “*hetero-oligomerization*”. De esta manera se rompe con la distribución S-F que normalmente se obtiene con catalizadores homogéneos y con la mayoría de catalizadores heterogéneos basados en níquel soportado en materiales amorfos mesoporosos.

La Tabla 4.5 muestra el rendimiento a gasolina (C₅-C₁₀) y diesel (C₁₀₊) para los catalizadores Ni-Beta más activos de cada serie.

Tabla 4.5: Fracción de gasolina y diesel obtenida con la catalizadores NiB-ex-4 y NiB-im-3

Muestra	X _{C2=} (%)	Gasolina C ₅ -C ₁₀ (wt%)	Diesel C ₁₀₊ (wt%)
NiB-ex-4	73	39.7	22.1
NiB-im-3	92	47.5	27.3

Como se observa en la Tabla 4.5 se obtuvo un mayor rendimiento a gasolina que a diesel para los dos catalizadores. La calidad de la fracción de gasolina obtenida con ambas series de catalizadores (NiB-ex y NiB-im) se determinó a partir del estudio de la linealidad de los productos en el rango C₆-C₁₀, así como de la distribución de isómeros en la fracción C₈ (Tabla 4.6). La relación iso/(iso+n) y la distribución de los isómeros C₈ se obtuvieron tras someter los oligómeros líquidos a una etapa de hidrogenación, tal y como se explicó en la sección experimental. Como se observa en la Tabla 4.6, se obtuvo un mayor grado de isomerización al aumentar el número de átomos de carbono de los oligómeros. Independientemente del método de preparación del catalizador Ni-Beta y de su contenido metálico, se obtuvieron relaciones iso/(iso+n) muy similares en el rango C₆-C₁₀. En cuanto a la distribución de los isómeros C₈, se detectó una muy alta proporción de isómeros ramificados en la fracción C₈ para los catalizadores Ni-Beta (diramificado + triramificado= 57-69%), indicando la buena calidad de la gasolina obtenida en términos de octanaje.

Tabla 4.6: Linealidad de los productos líquidos en el rango C₆-C₁₀ y distribución de isómeros C₈ obtenido con los catalizadores Ni-Beta. Condiciones de reacción: T=120° C, WHSV=2.1 h⁻¹, P_T = 35bars, P_{etileno} = 25,5 bar.

Catalizador X _{etileno} (%)	NiB-im-2 65.67	NiB-im-4 72.52	NiB-ex-4 74.94	NiB-im-3 92.9
Relación iso/(iso+n)				
C ₆	0.1970	0.1721	0.1926	0.1750
C ₈	0.8696	0.8695	0.8855	0.8909
C ₁₀	0.9715	0.9754	0.9753	0.9797
Distribución de C₈ (%)				
Monoramificado	22.64	19.83	19.91	20.84
Diramificado	63.41	66.42	67.65	67.54
Triramificado	0.91	0.71	1.00	0.71
n-C ₈	13.04	13.04	11.45	10.91

4.2.5) Obtención de datos cinéticos en un rango limitado de condiciones de reacción

El catalizador con el que se obtuvo la mayor actividad catalítica y productividad a oligómeros líquidos (NiB-im-3) fue elegido para llevar a cabo un estudio cinético preliminar de la reacción de oligomerización de etileno. Concretamente, en el presente proyecto se han recogido 26 puntos experimentales a diferentes condiciones de reacción (influencia de la temperatura de reacción, velocidad espacial, presión total y presión parcial de etileno). Estos resultados se podrán utilizar posteriormente para la construcción de un modelo cinético para la reacción de oligomerización de etileno en catalizadores sólidos Ni-Beta (aunque el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético no se realizará en el presente trabajo de Tesis de Máster).

4.2.5.1) Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura se determinó en un rango de temperaturas de 50 a 230°C en unas condiciones de reacción de P_T=35 bar, P_{etileno}=26 bar y WHSV=2.1 h⁻¹. Las curvas de conversión de etileno frente a TOS para el catalizador NiB-im-3 se muestran en la Figura 4.13.

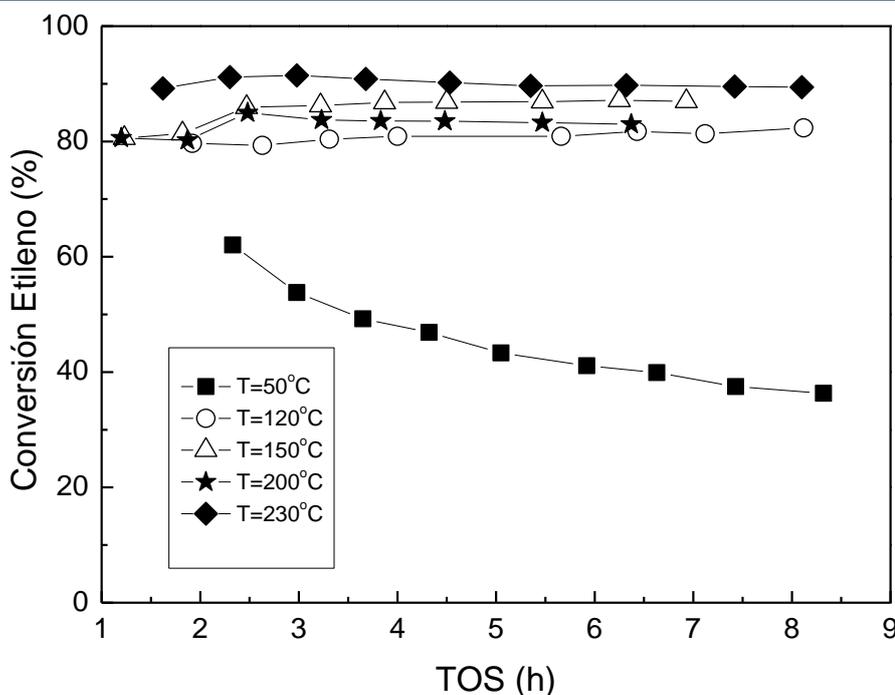


Figura 4.13: Conversión de etileno (%) frente al tiempo de reacción (h) a distintas temperaturas de reacción obtenido con el catalizador NiB-im-3. Condiciones de reacción: $WHSV=2.1 \text{ h}^{-1}$, $P_T=35 \text{ bar}$, $P_{\text{etileno}}=26 \text{ bar}$.

Como se observa en la Figura 4.13, el catalizador NiB-im-3 muestra una elevada estabilidad con el tiempo de reacción en todo el rango de temperaturas estudiado, excepto a la temperatura más baja (50°C). El contenido de depósitos carbonosos en los catalizadores usados se determinó mediante análisis elemental y TGA (resultados no mostrados) observándose que estos depósitos aumentaban ligeramente al disminuir la temperatura de reacción. En el análisis elemental de los catalizadores usados se obtuvo una relación atómica H/C de 2, indicativo de la naturaleza olefínica de estos compuestos. Los análisis TGA y DTG parecen indicar que a bajas temperaturas hay una mayor cantidad de productos olefínicos atrapados en los poros de la zeolita, lo que podría explicar la desactivación observada a 50°C.

En la Figura 4.14 se muestra la conversión de etileno frente a la temperatura de reacción. Se obtuvo una curva tipo volcán que presenta dos máximos de actividad a 150°C y 230°C. Este comportamiento también se observó en la literatura para otros catalizadores heterogéneos basados en níquel depositado sobre aluminosilicatos porosos [17] tal y como se ha explicado en el apartado de introducción.

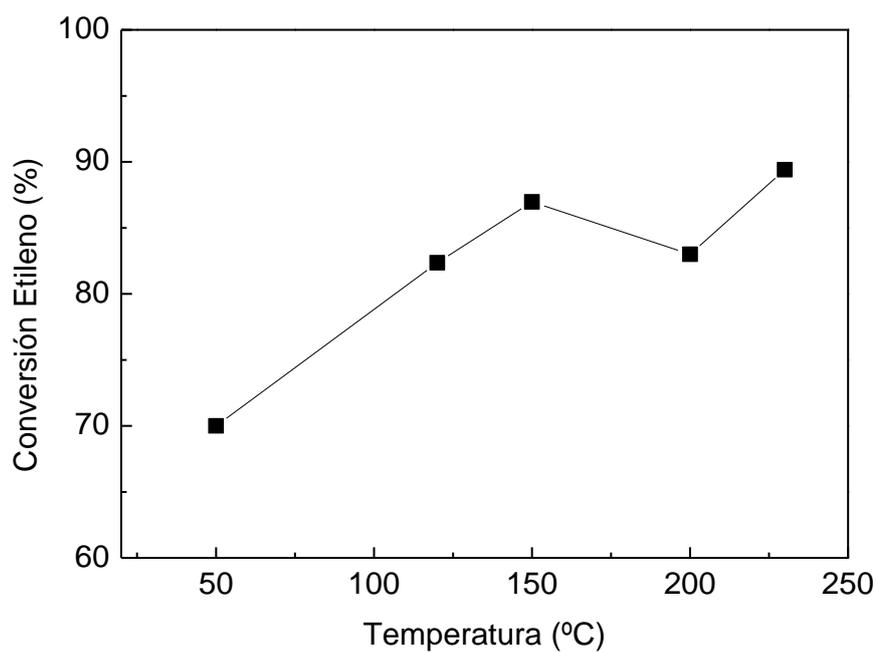


Figura 4.14: Conversión de etileno (%) frente a temperatura de reacción obtenido con el catalizador NiB-im-3 a TOS \approx 8h. Condiciones de reacción: WHSV=2.1 h $^{-1}$; P $_T$ =35 bar; P $_{\text{etileno}}$ =26 bar.

Por otra parte, los principales productos obtenidos fueron alquenos en el rango de C $_4$ -C $_{16}$, con una selectividad del 95-98 wt% a aquellos que contienen un número par de átomos de carbono, independientemente de la temperatura de reacción (Figura 4.15).

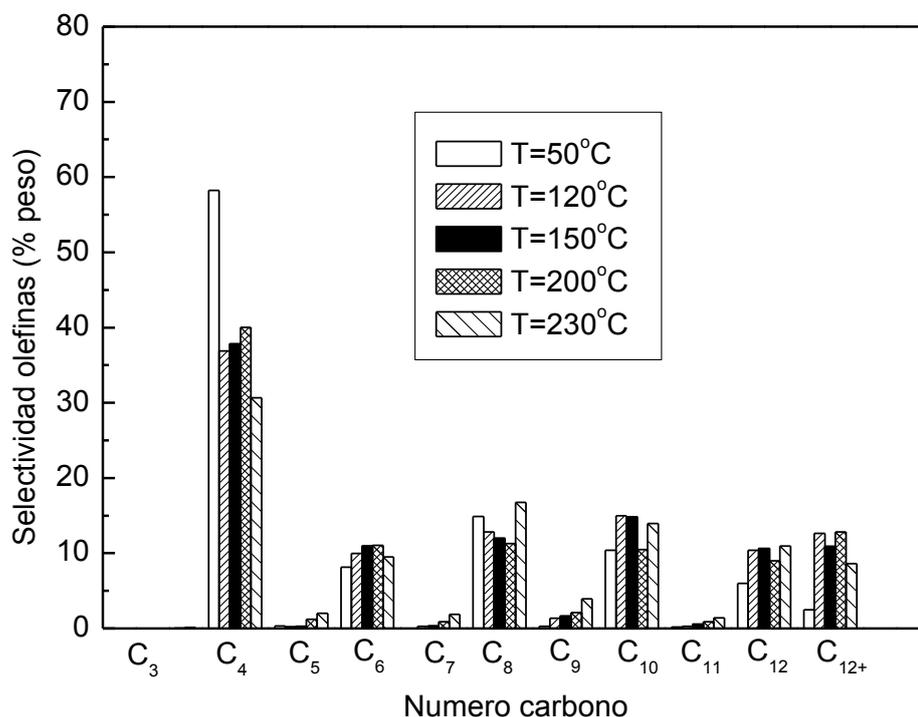


Figura 4.15: Distribución de olefinas en las reacciones llevadas a cabo a distintas temperaturas obtenidas con el catalizador NiB-im-3 a TOS≈8h. Condiciones de reacción: WHSV=2.1h⁻¹; P_T=35 bar; P_{etileno}=26 bar.

La cantidad de oligómeros líquidos (C₅₊) aumentó con la temperatura de reacción obteniéndose una distribución centrada en la fracción C₈-C₁₀. Además, también se observó la presencia de oligómeros con número impar de carbono al aumentar la temperatura de reacción, indicativo de que se produjo cierto craqueo de los oligómeros más pesados sobre los centros ácidos de la zeolita.

La Figura 4.16 muestra la variación de la productividad a oligómeros líquidos con la temperatura de reacción para el catalizador NiB-im-3. La productividad muestra una relación con la temperatura de reacción muy similar a la observada con la conversión (Figura 4.14). La mayor productividad a oligómeros líquidos (2.6 mmol_{olig líquido}/kg_{cat}/s) se obtuvo a una temperatura de reacción de 230°C.

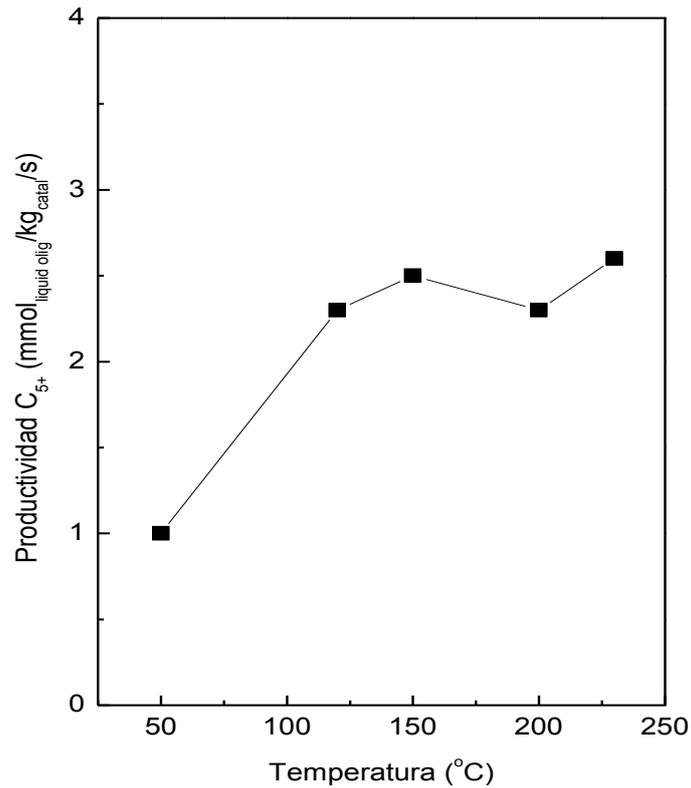


Figura 4.16. Productividad a C₅₊ (mmol_{olig líquido}/kg_{cat}/s) frente a la temperatura de reacción obtenida con el catalizador NiB-im-3 a TOS≈8h. Condiciones de reacción: WHSV=2.1h⁻¹; P_T=35 bar; P_{etileno}=26 bar.

4.2.3.2) Influencia de la velocidad espacial

El efecto de la velocidad espacial se analizó a 120 y 200°C, a una presión total de 35 bar y una presión parcial de etileno de 26 bar para todos los experimentos. En la Tabla 4.7 se muestran las diferentes velocidades espaciales estudiadas a cada temperatura.

Tabla 4.7: WHSV (h⁻¹) estudiadas a 120°C y 200°C con el catalizador NiB-im-3.

WHSV (h ⁻¹)	
T=120°C	T=200°C
13.82	13.59
10.33	10.28
5.13	5.05
2.6	2.54
2.1	2.1
1.43	

Las curvas de conversión de etileno frente al tiempo de reacción a diferentes velocidades espaciales para las dos temperaturas estudiadas (120°C y 200°C) se muestran en las Figuras 4.17 y 4.18, respectivamente.

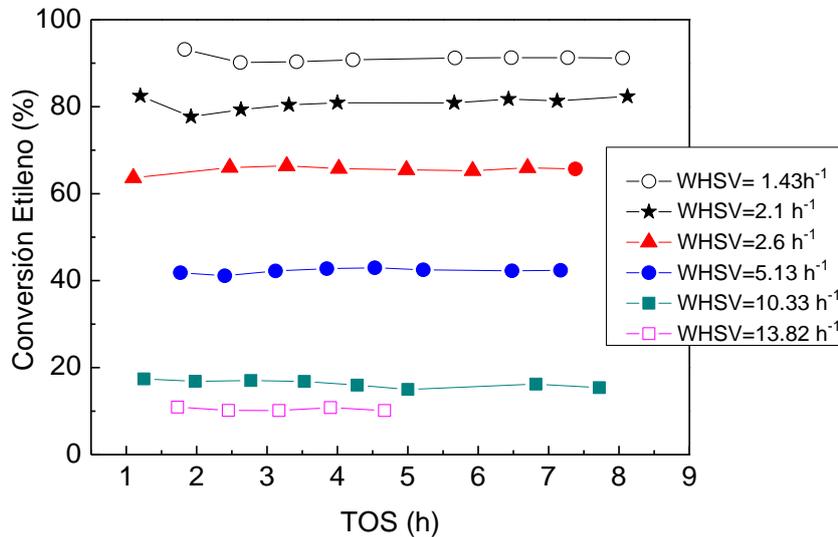


Figura 4.17: Conversión de etileno (%) frente a tiempo de reacción (h) a diferentes WHSV (h⁻¹) con el catalizador NiB-im-3. Condiciones de reacción: T=120 °C, P_T=35 bar; P_{etileno}=26 bar.

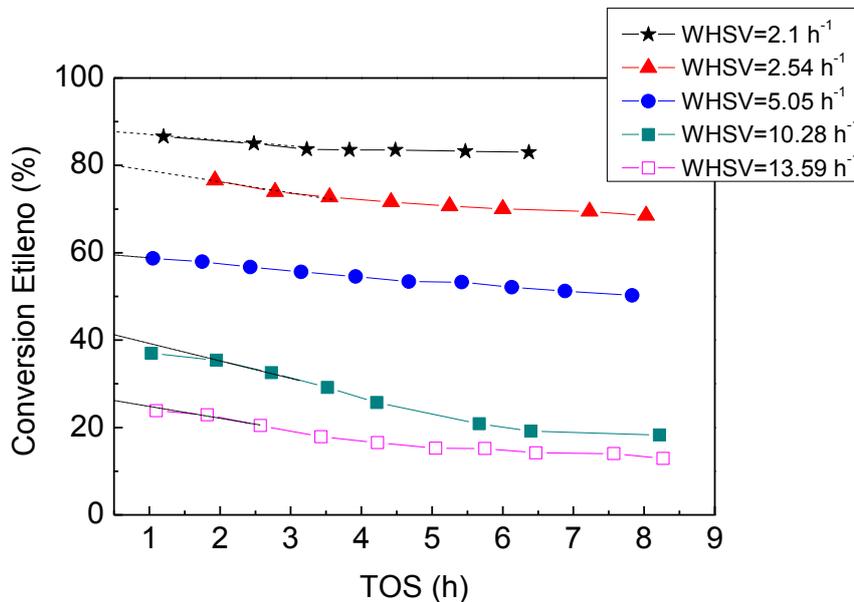


Figura 4.18: Conversión de etileno (%) frente a tiempo de reacción (h) a diferentes WHSV (h⁻¹) con el catalizador NiB-im-3. Condiciones de reacción: T=200 °C, P_T=35 bar; P_{etileno}=26 bar.

La actividad catalítica aumentó al disminuir la velocidad espacial a las dos temperaturas estudiadas. A una temperatura de 120°C la actividad resultó estable con el tiempo de reacción en todas las velocidades espaciales estudiadas. En cambio, las reacciones llevadas a cabo a 200°C presentaron una ligera desactivación que se acentuó más al aumentar la velocidad espacial, condiciones en las que el análisis elemental y TGA de los catalizadores usados mostraron un ligero aumento en la cantidad de olefinas pesadas atrapadas en los poros del catalizador (Tabla 4.8).

Tabla 4.8: Contenido de olefinas pesadas en los catalizadores usados NiB-im-3 calculado mediante análisis elemental y TGA. Condiciones de reacción: T=200 °C, P_T=35 bar; P_{etileno}=26 bar y diferentes WHSV (h⁻¹).

WHSV (h ⁻¹)	Análisis elemental		TGA		
	H/C Relación atómica	C+H (wt%)	% pérdida de peso T=300°C	% pérdida de peso T=435°C	Total (wt%)
13.5	2.1	45.69	35.12	8.57	43.7
10.5	2.1	41.58	32.39	9.19	41.8
5.1	2.1	42.73	33.34	9.04	42.38
2.6	2.0	40.38	30.96	9.04	40.38

Las curvas de rendimiento a productos frente a la conversión de etileno (obtenida variando la velocidad espacial) se muestran en las Figuras 4.19 (oligómeros C₄, C₆ y C₈) y 4.20 (oligómeros C₁₀, C₁₂ y C₁₂₊). Estos datos corresponden a las reacciones llevadas a cabo a 120°C, donde se observó una actividad estable con TOS.

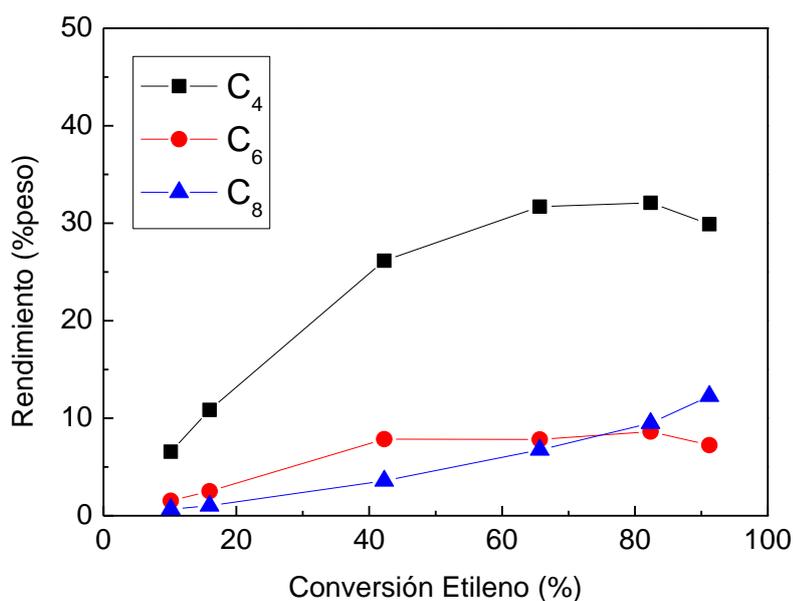


Figura 4.19: Rendimiento a oligómeros C₄-C₆-C₈ (% peso) frente a la conversión de etileno (%) obtenida en las reacciones llevadas a cabo a diferentes velocidades espaciales con el catalizador NiB-im-3 a TOS≈8h. Condiciones de reacción: T=120°C, P_T=35 bar; P_{etileno}=26 bar.

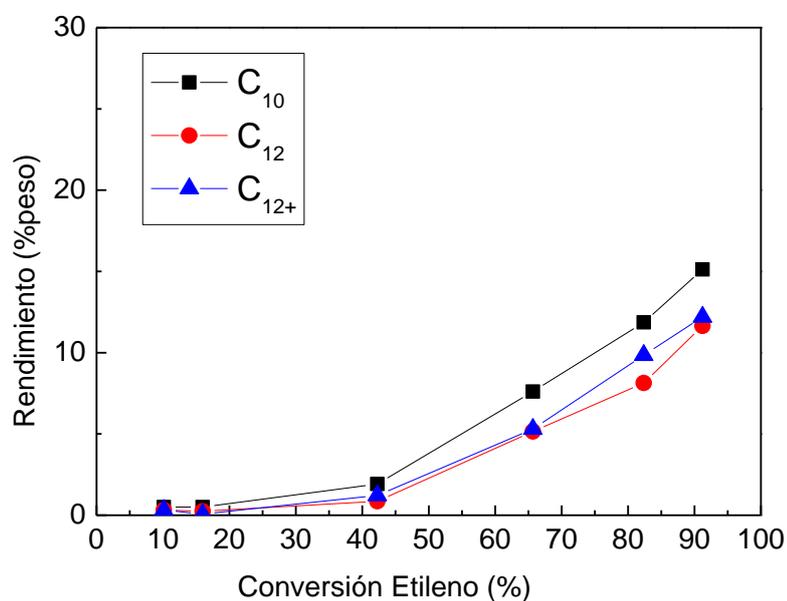


Figura 4.20: Rendimiento a oligómeros C₁₀-C₁₂-C₁₂₊ (% peso) frente a la conversión de etileno obtenida en las reacciones llevadas a cabo a diferentes velocidades espaciales con el catalizador NiB-im-3 a TOS≈8h. Condiciones de reacción: T=120°C, P_T=35 bar; P_{etileno}=26 bar.

En la Figura 4.19 se observa que a una conversión de etileno inferior al 20% se obtuvieron principalmente butenos y una pequeña cantidad de hexenos. Estos resultados indican que los butenos (fundamentalmente 1-buteno) son productos primarios e inestables en la oligomerización de etileno. En cuanto a los hexenos, su rendimiento es menor que el de los butenos pero también presentan un máximo, indicativo de que son productos secundarios e inestables formados a partir de butenos y etileno. En cambio, para oligómeros C_8 y mayores el rendimiento aumenta gradualmente con la conversión, lo que pone de manifiesto la naturaleza secundaria y estable de estos productos. Estos resultados parecen estar de acuerdo con el esquema reactivo propuesto en la literatura para Ni-Al-MCM-41 [22] y Ni-USY[25] (Figura 4.21). Según este esquema, debido al carácter bifuncional del catalizador, el proceso se lleva a cabo a partir de dos tipos de mecanismos. La reacción inicial se basa en un mecanismo de inserción coordinativa del etileno en los centros de Ni, tal y como ocurre cuando se emplean catalizadores homogéneos. El segundo mecanismo tiene lugar en los centros ácidos Brønsted (H^+) generando reacciones secundarias donde se pueden formar olefinas mayores.

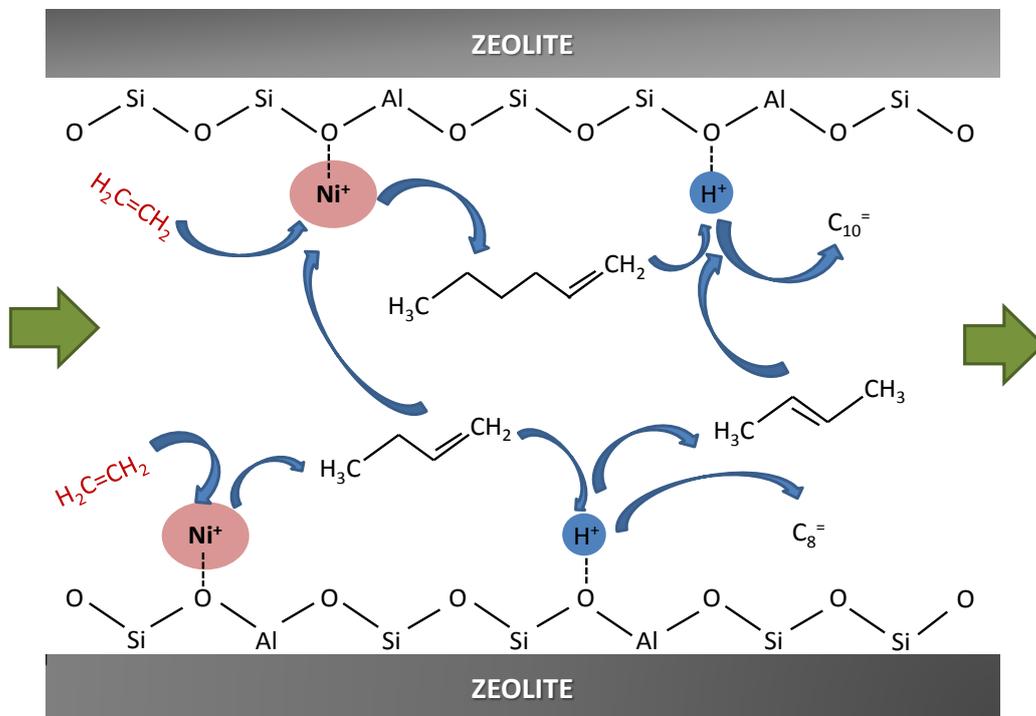


Figura 4.21: Contribución de los centros de Ni (“*true-oligomerization*”) y los centros ácidos (“*hetero-oligomerization*”) en la oligomerización de etileno [30]

Finalmente en la Figura 4.22 se muestra la productividad a oligómeros líquidos cuando se varía la conversión de etileno (variando la velocidad espacial) a 120°C y a 200°C.

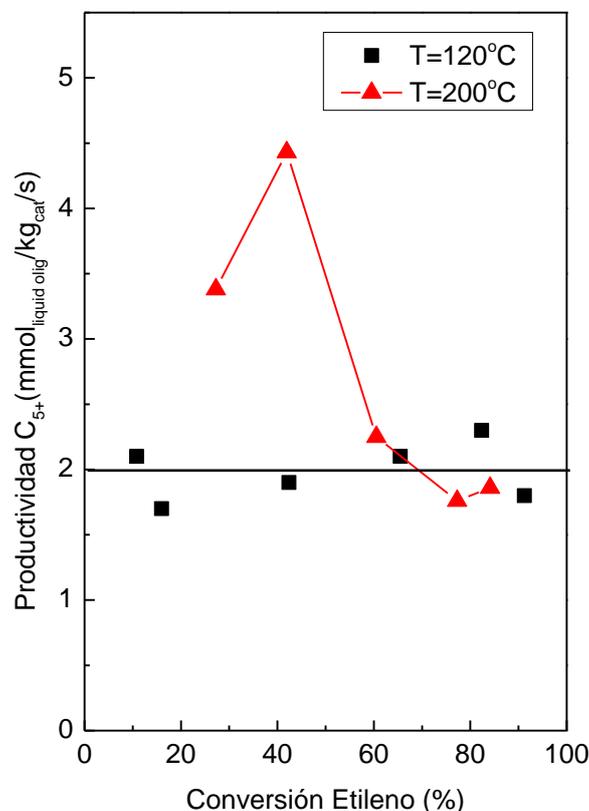


Figura 4.22: Productividad a oligómeros líquidos ($\text{mmol}_{\text{olig líquido}}/\text{kg}_{\text{cat}}/\text{s}$) frente a la conversión de etileno (%) obtenida con el catalizador NiB-im-3 a diferentes velocidades espaciales y temperaturas de 120°C y 200°C a TOS \approx 8h. Condiciones de reacción: $P_T=35$ bar; $P_{\text{etileno}}=26$ bar.

Se observa que a 120°C la productividad a C_{5+} no experimentó grandes cambios al variar la velocidad espacial (y por tanto la conversión), siendo su productividad en todos los casos cercana a 2 $\text{mmol}_{\text{olig líquido}}/\text{kg}_{\text{cat}}/\text{s}$. En cambio, a 200°C se observa un máximo en la productividad a C_{5+} a una conversión de etileno del 40% que corresponde a una velocidad espacial de 10.28 h^{-1} . En estas condiciones, se obtuvo una productividad de 4.5 $\text{mmol}_{\text{olig líquido}}/\text{kg}_{\text{cat}}/\text{s}$, aunque se observó cierta desactivación con el tiempo de reacción (Figura 4.18).

4.2.3.3) Influencia de la presión total y presión parcial de etileno

Por último, estudiamos como afecta un cambio de presión total (20 y 35 bar) y parcial de etileno (15 y 26 bar) en la reacción de oligomerización. Todas las reacciones se llevaron a cabo a 120°C y se varió la conversión de etileno modificando la velocidad espacial. En la Tabla 4.9 se muestran las condiciones de reacción estudiadas.

Tabla 4.9: Condiciones de reacción estudiadas para determinar la influencia de la P_T y P_{etileno} en el comportamiento catalítico de NiB-im-3.

P_{etileno} (bar)	P_{total} (bar)	Temp (°C)	WHSV (h ⁻¹)
15	20	120	5.1
15	20	120	2.6
15	20	120	1.43
15	35	120	5.1
15	35	120	2.6
15	35	120	1.43
26	35	120	13.82
26	35	120	10.33
26	35	120	5.13
26	35	120	2.6
26	35	120	2.1
26	35	120	1.43

La Figura 4.23a muestra la conversión de etileno frente a WHSV a dos presiones parciales de etileno (15 y 26 bar) y una presión total de 35 bar. En estas condiciones no se detectó desactivación del catalizador y se obtuvo una mayor conversión cuando se aumentó la presión parcial de etileno en todas las velocidades espaciales estudiadas. En cambio, cuando se mantuvo constante la presión parcial de etileno a 15 bar y se descendió la presión total de 35 a 20 bar se observó un aumento en la conversión de etileno (Figura 4.23b).

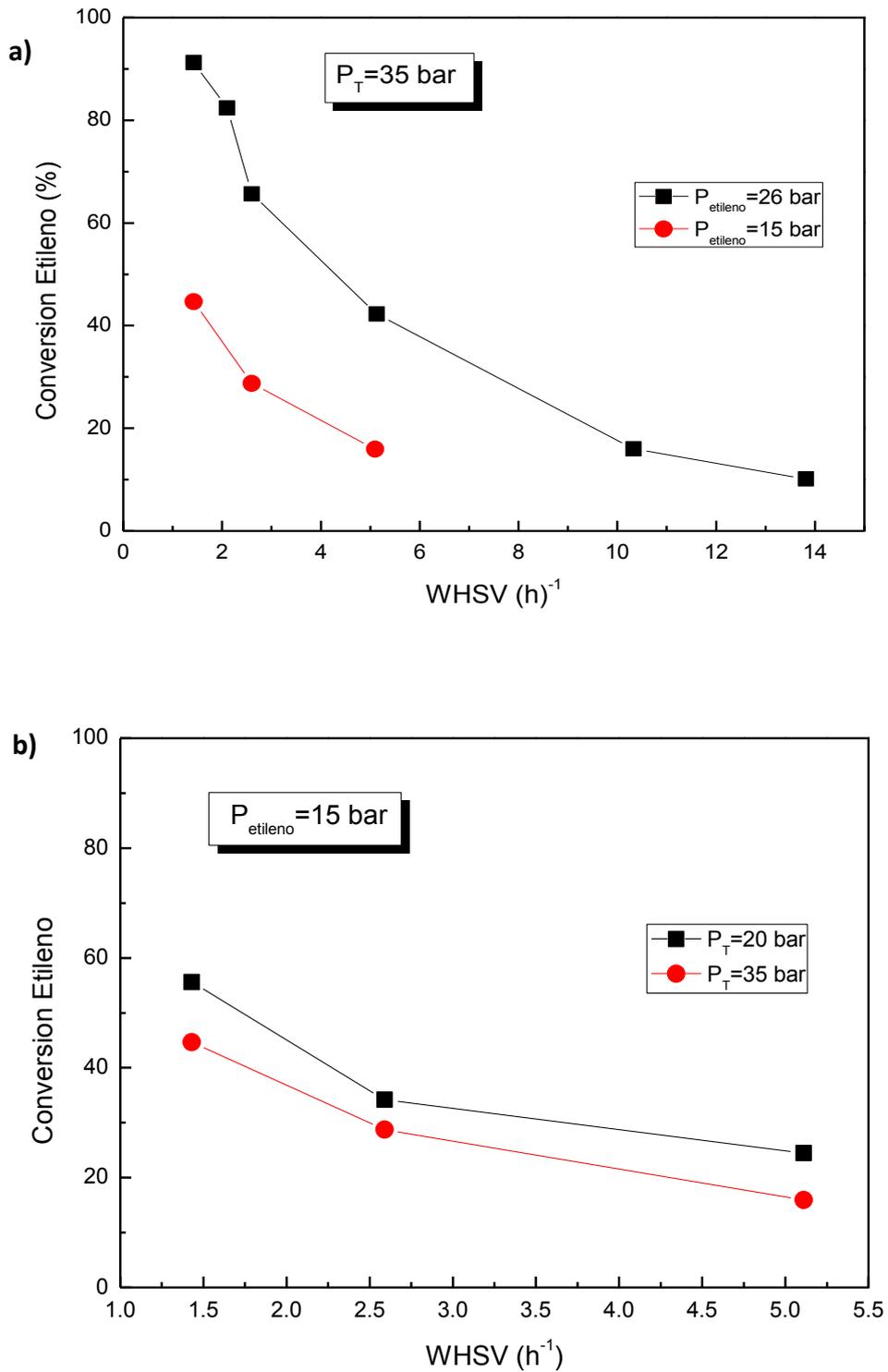


Figura 4.23: Conversión de etileno (%) frente a WHSV (h⁻¹) obtenida con el catalizador NiB-im-3 a TOS≈8h, a P_T=35 bar y P_{etileno}=26 y 15 bar (a) y P_{etileno}=15 bar, P_T=20 y 35 bar (b). Temperatura de reacción 120°C.

4.2.3.4) Influencia de las condiciones de reacción en la selectividad a los diferentes productos de reacción

Además de analizar la influencia de las condiciones de reacción en la actividad catalítica de NiB-im-3, en este apartado también estudiamos la influencia de estas condiciones en la selectividad a los distintos oligómeros producidos. Para ello, consideramos todos los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos donde no se detectó desactivación con TOS (temperatura = 120-230°C, presión total = 20-35 bar, presión parcial de etileno = 15-26 bar y velocidad espacial = 1.43- 13.82 h⁻¹).

La Figura 4.24 muestra la selectividad a los diferentes productos de reacción en función de la conversión de etileno.

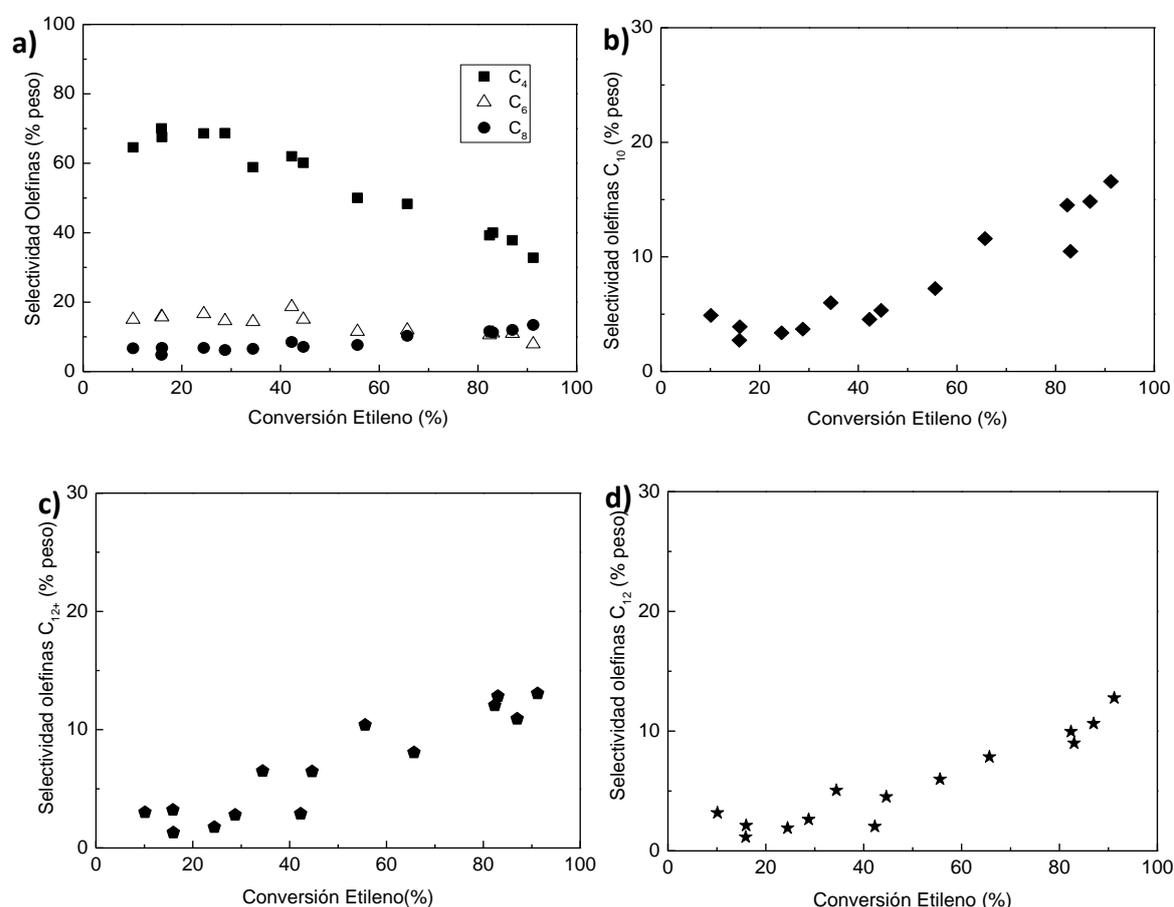


Figura 4.24: Selectividad a los diferentes productos de reacción C₄, C₆ y C₈ (a), C₁₀ (b), C₁₂ (c), C₁₂₊ (d), obtenidos con el catalizador NiB-im-3 a TOS≈8h, en función de la conversión de etileno (%). Rango de condiciones de reacción: T= 120-230°C, P_T=20-35 bar, P_{etileno}= 15-26 bar y WHSV=1.43- 13.82 h⁻¹.

La selectividad a los diferentes productos de reacción resultó independiente de las condiciones de reacción, siendo función únicamente de la conversión, al menos en el rango de condiciones de reacción estudiado.

CONCLUSIONES

En el presente proyecto de Máster se ha mostrado por primera vez la utilización de una zeolita tridimensional de poro grande y tamaño de cristal nanométrico (zeolita Beta) como catalizador activo y estable en la oligomerización heterogénea de etileno.

La actividad catalítica resultó dependiente del contenido metálico, independientemente del método empleado para incorporar el níquel (intercambio iónico o impregnación). La conversión de etileno pasó por un máximo con la carga metálica y también con la cantidad de níquel ocupando posiciones de intercambio. Estos resultados sugieren que no todas las especies de Ni^{2+} ocupando posiciones de intercambio son igualmente activas. En cambio, sí se obtuvo una relación lineal con la actividad catalítica y la cantidad de níquel ocupando las posiciones de intercambio β y γ (determinado mediante experimentos TPR).

Las propiedades ácidas de los catalizadores Ni-Beta permitieron romper la distribución de productos de tipo Schulz-Flory que normalmente se obtiene con catalizadores homogéneos y con la mayoría de catalizadores heterogéneos basados en níquel soportado en materiales mesoporosos amorfos. Todos los catalizadores Ni-Beta estudiados mostraron una predominancia a la fracción de gasolina con un alto grado de ramificación, indicando una buena calidad en términos de octanaje.

Por otra parte, la obtención de un conjunto de datos cinéticos en un limitado rango de condiciones de reacción para un catalizador Ni-Beta preparado por impregnación (Ni= 5% en peso) permitió identificar las condiciones de reacción más favorables para la obtención de una elevada productividad a oligómeros líquidos y estabilidad catalítica con el tiempo de reacción. Para este catalizador una relativamente elevada temperatura de reacción ($>120^\circ\text{C}$) resultó favorable para la estabilidad con TOS y productividad a oligómeros líquidos. Además, la actividad y productividad a líquidos aumentaron con la presión parcial de etileno pero disminuyeron con la presión total. La mayor productividad a oligómeros líquidos obtenida con el catalizador Ni-Beta en condiciones de estabilidad catalítica fue de $2.6 \text{ mmol}_{\text{olig líquido}}/\text{kg}_{\text{cat}}/\text{s}$ (a 230°C , $P_T=35$

bar, $P_{\text{etileno}}=26$ bar y $WHSV=2.1h^{-1}$). Estos resultados podrán utilizarse posteriormente para la construcción de un modelo cinético para la oligomerización de etileno en catalizadores heterogéneos de Ni-zeolita.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S.M. Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram. *Chem. Rev*, 1986. 86: p.353.
- [2] J.Skupinska. *Chem. Rev*, 1991. 91: p.613.
- [3] R.E, Mason. US 3676523, 1972, 07, 11.
- [4] W. Keim, F.H. Kowald, R. Goddard, C. Krüger. *Angewandte Chemie International Edition*, 1978. 17: p.466.
- [5] W. Keim, B. Hoffmann, R. Lodewick, M. Peuckert, G. Schmitt, J. Fleischhauer, U. Meier. **Linear Oligomerization of olefins via nickel chelate complexes and mechanistic considerations based on semi-empirical calculations.** *Journal of Molecular Catalysis*, 1979. 6: p.79.
- [6] D.Vogl, B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds). **Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds**, VCH publishers, New York, 1996. 1: p.24.
- [7] C. Bianchini, G. Giambastiani, I.G. Rios, G. Mantovani, A. Meli A.M. Segarra. **Ethylene oligomerization, homopolymerization and copolymerization by iron and cobalt catalysts with 2,6-(bis-organylimino)pyridyl ligands.** *Coordination Chemistry Reviews*, 2006. 250: p.1391.
- [8] C.Marcilly. **Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals.** *Journal of Catalysis*, 2003. 216: p.47.
- [9] C. Carlini, M. Marchionna, A. M. R. Galletti, G. Sbrana. **Novel α -nitroketonate nickel(II) complexes as homogeneous catalysts for ethylene oligomerization.** *Applied Catalysis A: General*, 2001. 206: p. 1.
- [10] A.M. Al-Jarallah, J.A. Anabtawi, M.A.B. Siddiqui, A.M. Aitani, A.W. Al-Sa'doun. **Ethylene dimerization and oligomerization to butene-1 and linear α -olefins: A review of catalytic systems and processes.** *Catalysis Today*, 1992. 14: p.1.
- [11] Patente WO20055092821 (2005) asignada a Exxon.
- [12] Patente WO0242313 (2002) asignada a Dow.
- [13] M. Covezzi. **The spherilene process: linear polyethylenes.** *Macromol. Symp*, 1995. 89: p.577.
- [14] Patente WO 80/00224.

- [15] Patente US-A-4.783.573 asignado a Idemitsu.
- [16] Patente US 3.644.563 asignado a Shell.
- [17] J. Heveling, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrrell. **Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerization of ethylene.** Applied Catalysis A: General, 1998. 173: p.1.
- [18] S. Peratello, M. Molinari, G. Bellussi, C. Perego. **Olefins oligomerization: thermodynamics and kinetics over a mesoporous silica-alumina.** Catalysis Today, 1999. 52: p.271.
- [19] M.D. Heydenrych, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrrell. **Oligomerization of Ethene In Slurry Reactor Using A Nickel(II)- Exchanged Silica-Alumina Catalyst.** Journal of Catalysis, 2001. 197: p.49.
- [20] J. Heveling, C. P. Nicolaidis, M. S. Scurrrell. **Identification of novel catalysts and conditions for the highly efficient and stable heterogeneous oligomerization of ethylene.** Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1991. 126.
- [21] Catt. Lett. 95 2004 87, 7.
- [22] V. Hulea, F. Fajula. **Ni-exchanged Al-MCM-41- An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization.** Journal of Catalysis, 2004. 225: p.213.
- [23] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. **Continuous stirred tank reactor for ethylene oligomerization catalyzed by NiMCM-41.** Chemical Engineering Journal, 2011. 172: p.1078.
- [24] L. Bonneviot, D. Olivier, M. Che. **Dimerization of olefins with nickel-surface complexes in X-type zeolite or on silica.** Journal of Molecular Catalysis, 1993. 21: p.41.
- [25] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. **Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites.** Applied Catalysis A: General, 2006. 301: p. 196.
- [26] F.T.T. Ng, D.C. Creaser. **Ethylene dimerization over modified nickel exchanged Y-zeolite.** Applied Catalysis A: General, 1994. 119: p.327.
- [27] J. Heveling, A.V.D Beek, M. Pender. **Oligomerization of ethene over nickel-exchanged zeolite Y into a diesel-range product.** Applied Catalysis, 1988. 42: p.325.

- [28] I.V. Elev, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky. **The Role of Ni⁺ Ions in the activity of NiCaY Zeolite catalysts for Ethylene Dimerization.** Journal of Catalysis, 1984. 89: p.470.
- [29] T.Yashima, Y. Ushida, M. Ebisawa, N.Hara. **Polymerization of ethylene over transition-metal exchanged Y zeolites.** Journal of Catalysis, 1975. 36: p.320.
- [30] M. Lallemand, O.A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. **NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of the zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio.** Applied Catalysis A: General, 2008. 338: p.37.
- [31] P. Borges, R. Ramos Pinto, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.C. Védrine, E.G. Derouane, F. Ramôa Ribeiro. **Light olefin transformation over ZSM-5 zeolites A kinetic model for olefin consumption.** Applied Catalysis A: General, 2001. 206: p.1.
- [32] N. Rahimi, R. Karimzadeh. **Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins.** Applied Catalysis A: General, 2011. 398: p.1.
- [33] N.A. S. Amin, D.d.A. Dealuminated ZSM-5 Zeolite Catalyst for Ethylene Oligomerization to Liquid Fuels. Journal of Natural Gas Chemistry, 2002. 11: p.79.
- [34] T.X. Cai. **Studies of a new alkene oligomerization catalyst derived from nickel sulfate.** Catalysis Today, 1999. 51: p. 153.
- [35] J.R. Sohn. **Correlation between acidic properties of nickel catalysts and catalytic activities for ethylene dimerization and butene isomerization.** Catalysis Surveys from Asia, 2004. 8: p. 249.
- [36] P.J.W. Deckers. **Non Flory-Schulz Ethene Oligomerization with Titanium-based Catalysts,** 2002. University of Groningen.
- [37] S. Bhaduri, S. Mukhopadhyay, S.A. Kulkarni. **Density functional studies on chromium catalyzed ethylene trimerization.** Journal of Organometallic Chemistry, 2009. 694: p. 1297.
- [38] G. Wendt, J. Finster, TR. Schoellner, H. Siegel. **Structural and Catalytic Properties of NiO-Al₂O₃/SiO₂ Catalysts for the Dimerization and Isomerization of Olefins.** Studies in Surface Science Catalysis, 1981. 7: p. 978.
- [39] A. Brückner, U. Bentrup, H. Zanthoff and D. Maschmeyer. **The role of different Ni sites in supported nickel catalysts for butene dimerization under industry-like conditions.** Journal of Catalysis, 2009. 266: p.120.

- [40] M. Kermarec, D. Olivier, M. Richard and M. Che, *Journal of Physical Chemistry*, 1982. 86: p.2818.
- [41] T. Cai, D. Cao, Z. Song and L. Li, **Catalytic behavior of NiSO₄/γ-Al₂O₃ for ethene dimerization**. *Applied Catalysis A: General*, 1993. 95: p.L1.
- [42] J.R. Sohn, W.C. Park and S.E. Park, *Catal. Lett.* 81 3-4 (2002) 259.
- [43] A.A. Davydov, M. Kantcheva, M.L. Chepotko, *Catal. Lett.* 83 1-2 (2002) 97.
- [44] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. **Nature of the Active Sites in Ethylene Oligomerization Catalyzed by Ni-Containing Molecular Sieves: Chemical and IR Spectral Investigation**. *Journal of Physical Chemistry. C*, 2009. 113: p.20360.
- [45] A. Martínez, M.A. Arribas, P. Concepción, 5th Int. FEZA Conf., Valencia, Spain 2011 July 3-7, p 127.
- [46] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, U. S. Patent 3,308,069, 1967.
- [47] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. de Gruyter, **Structural Characterization of Zeolite Beta**. *Proc. R. Soc. London A*, 1998. 420: p. 375.
- [48] S. Nair, L.A. Villaescusa, M.A. Cambor, M. Tsapatsis. **Zeolite-β grown epitaxially on SSZ-31 nanofibers**. *Chem. Commun.*, 1999, 921.
- [49] Y.T. Richardson. **Principles of Catalyst Development**. Plenum Press, New York, 1989. p.134.
- [50] G.J.K. Acrés, A.J. Bird, J.W. Jenkins, A. King. *Catalysis*, London, 1981. 14: p.1.
- [51] H. Knözinger, J. Weitkamp. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ed. 6. Ertl, 1997. 1: p.193.
- [52] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *Journal of the American Chemical Society*, 1938.60: p.309.
- [53] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. Boer. **Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation**. *Journal of Catalysis*, 1964. 3: p.32.
- [54] W.D. Harkins, G. Jura. *Journal of the American Chemical Society*, 1944.66: p.1366.
- [55] C.A. Emeis. **Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts**. *Journal of Catalysis*, 1993. 141: p.347.

-
- [56] A. N. Pinheiro, A. Valentini, J.M. Sasaki, A.C. Oliveira. **Highly stable dealuminated zeolite support for the production of hydrogen by dry reforming of methane.** Applied Catalysis A: General, 2009. 355: p.156.
- [57] P. Cañizares, A. de Lucas, F. Dorado, A. Durán, I. Asencio. **Characterization of Ni and Pd supported on H-mordenite catalysts: Influence of the metal loading method.** Applied Catalysis A: General, 1998. 169: p.137.
- [58] A. Penkova, S. Dzwigaj, R. Kefirov, K. Hadjiivanov, M. Che. **Effect of the Preparation Method on the State of Nickel Ions in BEA Zeolites. A Study by FTIR Spectroscopy of Adsorbed CO and NO, TPR and XRD.** Journal of Physical Chemistry. C, 2007. 111: p.8623.
- [59] J. Dědeček, L. Čapek, D. Kaucký, Z. Sobalík, B. Wichterlová. **Siting and Distribution of the Co Ions in Beta Zeolite: A UV–Vis–NIR and FTIR Study.** Journal of Catalysis, 2002. 211: p.198.
- [60] A. Corma, V. Fornés, A. Martínez, J. Sanz. **Fluid Catalytic Cracking: Role in Modern Refining.** ACS Symp. Ser, 1988. 375: p. 17.
- [61] C. Perego, S. Peratello. **Experimental methods in catalytic kinetics.** Catalysis Today, 1999. 52: p.133.
- [62] J.F Le Page. Applied Heterogeneous Catalysis, Editions Technip, Paris, 1987.