



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS LIGERAS CON CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

Trabajo Fin de Máster
MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

Presentada por:
M. Rocío Díaz Rey

Dirigida por:
Dra. Cristina Martínez Sánchez

Valencia, 2016

INDICE GENERAL

Índice General

RESUMEN-ABSTRACT-RESUM	1
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Introducción	9
1.2. Olefinas como materia prima para la producción de combustibles	12
1.3. Oligomerización de olefinas	14
1.3.1. Mecanismo en presencia de catalizadores ácido	14
1.3.2. Catalizadores en el proceso de oligomerización	16
1.3.2.1. Catalizadores no zeolíticos	16
1.3.2.2. Catalizadores zeolíticos	21
Capítulo 2. OBJETIVO	26
2.1. Objetivo	31
Capítulo 3. MATERIALES y METODOLOGÍA	33
3.1. Reactivos	35
3.1.1. Gases	35
3.1.2. Líquidos	35
3.2. Catalizadores	35
3.2.1. Zeolita ZSM-5 (MFI)	36
3.2.2. Zeolita Ferrierita (FER)	36
3.3. Técnicas experimentales de caracterización físico-química	37
3.3.1. Difracción de Rayos X (XRD)	37
3.3.2. Análisis químico por plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectroscopia de emisión (ICP-OES)	38
3.3.3. Determinación de las propiedades texturales: adsorción-desorción de nitrógeno y argón	38

3.3.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	39
3.3.5. Espectroscopia de infrarrojo de transmisión empleando piridina como molécula sonda (IR)	39
3.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	40
3.4. Reactividad Catalítica	41
3.5. Caracterización de productos	43
3.5.1. Análisis de los productos de reacción vaporizados	43
3.5.2. Análisis de los líquidos de reacción	43
Capítulo 4. RESULTADOS y DISCUSIÓN	45
4.1. Caracterización de los catalizadores	47
4.2. Reactividad Catalítica	53
4.3. Conclusiones	58
REFERENCIAS	61

RESUMEN

El aseguramiento de la disponibilidad energética, el aumento de la demanda de combustibles y la preocupación por el medio ambiente, unido al interés por el aprovechamiento integral del petróleo, ha generado una creciente búsqueda de nuevos procesos para la obtención de combustibles. En este contexto, la oligomerización de olefinas ligeras se presenta como una ruta alternativa para la obtención de combustibles líquidos, cuya composición y calidad son adecuadas para su posterior incorporación al "pool" de gasolina y de diésel. El gran interés de este proceso radica en su versatilidad hacia la producción de gasolina o diésel en función de las condiciones de reacción y del tipo de catalizador, así como en el aprovechamiento de corrientes olefínicas excedentes de la refinería. En cuanto al catalizador utilizado, las zeolitas de poro medio han demostrado ser las más adecuadas para este proceso. Entre las zeolitas de poro medio, la zeolita ZSM-5 ha sido ampliamente estudiada en este proceso debido a su actividad, estabilidad térmica, y selectividad de forma. No obstante, modificando parámetros como el tamaño de cristal, las propiedades texturales y la acidez (relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) es posible optimizar el comportamiento catalítico del catalizador ZSM-5.

Por ello, en el presente trabajo fin de máster se evalúa la actividad catalítica de una serie de zeolitas de poro medio con estructuras MFI y FER en el proceso de oligomerización de pentenos. Así, se ha correlacionado el comportamiento catalítico con la topología y las propiedades físico-químicas de las zeolitas objeto de estudio. La zeolita ZSM-5, con un sistema bidireccional de canales interconectado, y mayor número de centros ácidos accesibles, es más activa que la ferrierita, que a efectos de la reacción de oligomerización se comporta como una zeolita mono-direccional. En los dos casos un número excesivo de centros ácidos Brønsted resulta en una mayor velocidad de desactivación del catalizador.

ABSTRACT

Ensuring energy availability, the higher fuel demand and environmental concern, coupled with the interest in the comprehensive utilization of oil, has generated an increasing research for new processes focused on the production of fuels. In this context, the oligomerization of light olefins represents an alternative route for the production of liquid fuels, with composition and quality suitable for the subsequent incorporation into the gasoline and diesel pool. The great interest of this process lies in its versatility, as it may be directed to the production of gasoline or diesel depending on the reaction conditions and the type of catalyst used. Moreover, it enables the upgrading of olefinic refinery streams surplus, used as feedstock. Regarding the catalysts, medium pore zeolites have proved to be the most suitable ones for this process. Among the medium pore zeolites, ZSM-5 zeolite has been extensively studied in this process due to its activity, thermal stability, and shape selectivity. However, by modifying parameters such as crystal size, textural properties and acidity ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) it is possible to optimize the catalytic performance of ZSM-5.

Therefore, in the present work the catalytic properties of a series of medium pore zeolites with MFI and FER structures were evaluated in the pentenes oligomerization process. Thus, the topology and physicochemical properties of the selected zeolites has been correlated with their catalytic behavior. The ZSM-5 zeolite, with a bidirectional system with interconnected channels and larger number of accessible acid sites, is more active than ferrierite, which behaves as a mono-directional 10-ring zeolite regarding the oligomerization reaction. In both cases an excessive number of Brønsted acid sites results in a higher catalyst deactivation rate.

RESUM

L'assegurament de la disponibilitat energètica, l'augment en la demanda dels combustibles i la preocupació pel medi ambient, unit a l'interès per l'aprofitament integral del petroli, ha generat una creixent búsqueda de nous processos per a l'obtenció de combustibles. En aquest context, l'oligomerització d'olefines lleugeres es presenta com una ruta alternativa per a l'obtenció de combustibles líquids, de composició i qualitat adequades per a la seua posterior incorporació al "pool" de gasolina i de dièsel. El gran interès d'aquest procés radica en la seua versatilitat cap a la producció de gasolina o dièsel en funció de les condicions de reacció i del tipus de catalitzador, així com l'aprofitament de corrents olefíniques excedents de la refinaria. En quant al catalitzador utilitzat, les zeolites de porus mitjà han demostrat ser les més adequades per aquest procés. Dins de les zeolites de porus mitjà, la zeolita ZSM-5 ha sigut àmpliament estudiada per aquest procés a causa de la seua activitat, estabilitat tèrmica, força àcida i selectivitat de forma. No obstant, modificant paràmetres com la grandària de cristall, les propietats texturals i l'acidesa (relació $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) és possible optimitzar el comportament catalític del catalitzador ZSM-5.

Per tot allò, al present treball final de màster s'avalua l'activitat catalítica d'una sèrie de zeolites de porus mitjà amb estructures MFI i FER al procés d'oligomerització de pentens. Així, s'ha correlacionat el comportament catalític amb la topologia i les propietats fisico-químiques de les zeolites objecte d'estudi. La zeolita ZSM-5, amb un sistema bidireccional de canals interconectats, i major nombre de centres àcids accessibles, és més activa que la ferrierita, que a efectes de la reacció d'oligomerització es comporta com una zeolita mono-direccional. Als dos casos un nombre excessiu de centres àcids Brønsted genera una major velocitat de desactivació del catalitzador.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

El modelo energético actual se caracteriza por un crecimiento constante en el consumo de combustibles, basados en recursos finitos, principalmente fuentes fósiles. La industrialización y el crecimiento de la población son algunos de los factores que conducen a la tendencia al alza de la demanda mundial de combustibles. En la Figura 1.1 se observa el crecimiento del consumo de combustibles y como la demanda de combustibles esta principalmente centrada en el consumo de gasolina y diésel. Concretamente en Europa, la tendencia del mercado apunta hacia un aumento de la demanda de combustibles de motores diésel (gasoil) en detrimento de la gasolina (Figura 1.2). La preocupación por la disminución de las reservas de petróleo, así como los problemas medioambientales han dado lugar a una búsqueda de fuentes alternativas a las de origen fósil para la producción de combustibles, para la producción de los denominados biocombustibles. Sin embargo, estos biocombustibles tienen como inconveniente que no son competitivos a corto plazo con respecto a los combustibles fósiles, y por otro lado no se puede asegurar el suministro de materia prima para satisfacer la demanda [1]. Por tanto, en estas circunstancias las refinerías europeas se enfrentan al reto tanto de satisfacer la demanda de combustibles diésel/gasolina llevando a cabo un aprovechamiento integral del petróleo, como de cumplir con los requerimientos cada vez más estrictos de calidad de los combustibles, de manera que estos satisfagan las limitaciones medioambientales más estrictas impuestas con respecto al contenido en volátiles, aromáticos, azufre y nitrógeno.

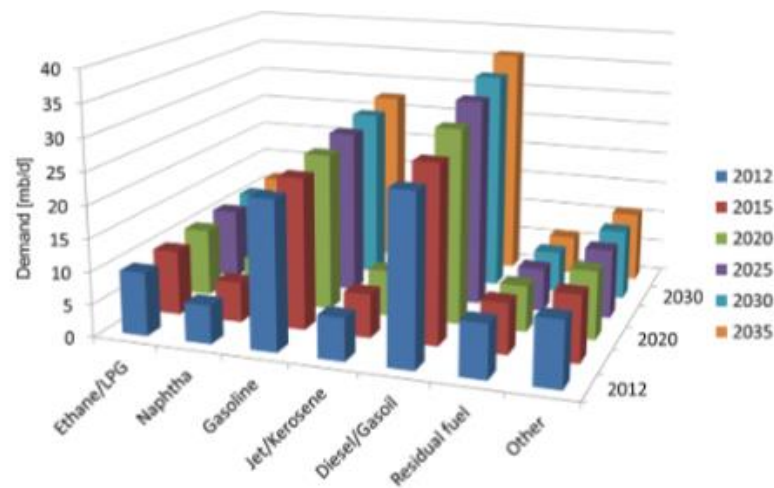


Figura 1.1. Evolución del consumo mundial de diferentes combustibles (mb/d)
Fuente: [2]

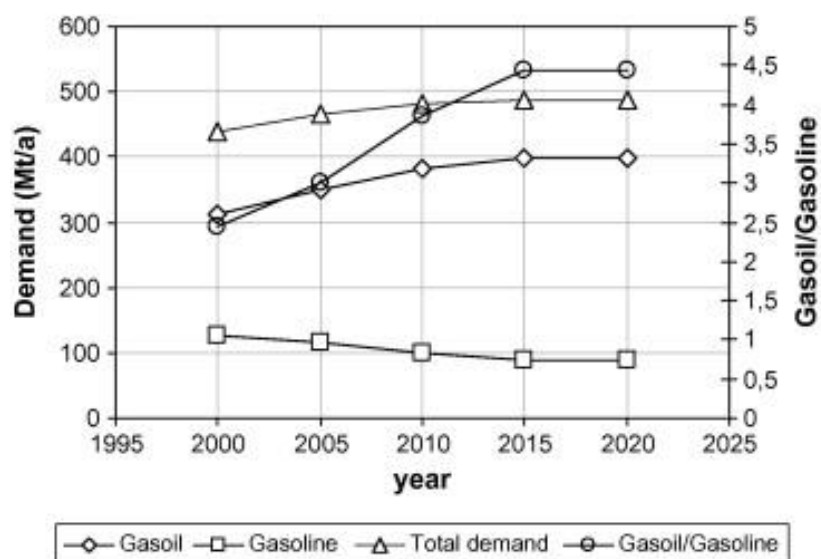


Figura 1.2. Evolución de la demanda de gasolina y diésel en Europa [3]

En la Figura 1.3 se muestra el diagrama de flujo de una refinería y los procesos a partir de los cuales se pueden obtener gasolina, diésel o queroseno. Para la obtención de diésel en una refinería existen los siguientes procesos mostrados en la Figura 1.3: i) Destilación atmosférica del petróleo, ii) Hidrocraqueo catalítico de gasóleo atmosférico, y iii) Oligomerización de nafta ligera de craqueo (LCN) proveniente del proceso de FCC [2]. En cambio, para la producción de gasolinas los procesos principales son la unidad FCC, el proceso de reformado, el de isomerización e hidrocraqueo. Por otro lado, también es posible obtener gasolina rica en isoparafinas mediante la alquilación de iso-parafinas con olefinas ligeras (C₃-C₅) procedentes de las unidades de FCC en las refinerías, o por oligomerización de éstas últimas. La tecnología de alquilación se aplica a escala industrial, pero implica una gran inversión y altos costes de producción, duplicando el coste con respecto al proceso de oligomerización, entre otras cosas porque el proceso de alquilación comercial emplea catalizadores homogéneos como el fluoruro de hidrógeno o el ácido sulfúrico, peligrosos para la seguridad y para el medio ambiente, lo que supone un inconveniente significativo [4, 5].

Por tanto, de entre los procesos anteriormente citados, el proceso de oligomerización se presenta como una alternativa viable para producir gasolina o diésel mediante el aprovechamiento de corrientes olefínicas de bajo valor añadido (fracciones C₃-C₆). Con este proceso se consigue obtener productos más pesados en el rango de la gasolina o del diésel lo cual presenta una ventaja con respecto a otras tecnologías de aprovechamiento de estas mismas corrientes, puesto que modificando las variables de operación y/o cambiando el catalizador empleado podemos dirigir la reacción hacia un producto u otro, por lo que el proceso se podría ajustar hacia la producción de gasolina o diésel en función de la demanda del momento.

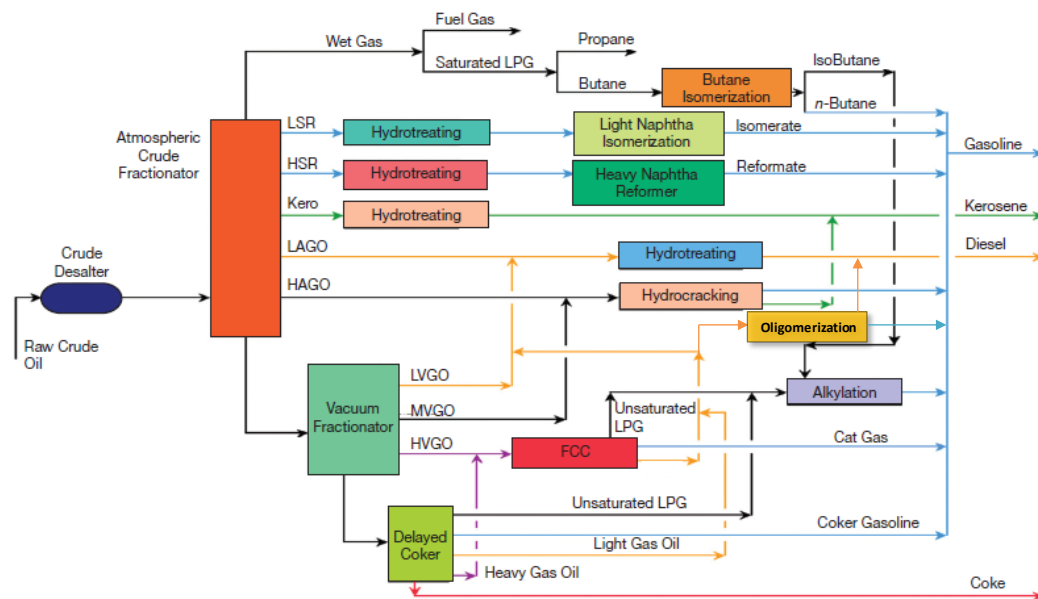


Figura 1.3. Rutas de producción de diésel, gasolina y queroseno dentro de una refinería [6]

1.2. Olefinas como materia prima para la producción de combustibles

Las olefinas son productos intermedios muy importantes en la industria química, ya que son muy versátiles y se emplean en un gran número de procesos. La obtención de olefinas ligeras en una refinería e industria petroquímica tiene lugar principalmente en los procesos de craqueo con vapor de naftas de petróleo (Unidades de Visbreaking), de craqueo catalítico de gasoil de vacío (Unidades FCC) y en las unidades de coquización (Cokers). En estos procesos se van a producir una cantidad importante de fracciones olefínicas (C_2 - C_6) como subproducto [3, 6-8]. En la Figura 1.4. se muestra la composición general de las naftas ligeras obtenidas a la salida de las unidades de FCC, detectándose que el contenido de olefinas está alrededor del 45% en volumen. Por otro lado, existen otros procesos alternativos al petróleo para la producción de olefinas como: i) síntesis de Fischer-Tropsch ya sea a partir de

carbón (CTL) o bien a partir gas (FTS), [7, 9] ii) el proceso MTO (metanol a olefinas) y iii) el DTO (dimetil éter a olefinas).

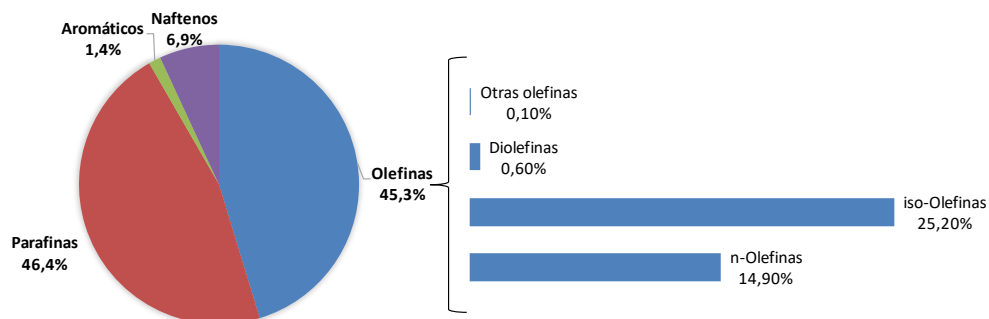


Figura 1.4. Composición típica de nafta ligera de FCC (wt.%) mostrando el contenido de las diferentes olefinas [8]

El presente trabajo fin de máster está enfocado hacia el aprovechamiento de olefinas ligeras, concretamente de pentenos. Estas fracciones de hidrocarburos C_5 pueden estar constituidas por mezclas de sus isómeros y se generan como subproductos en la industria petrolera en los procesos de craqueo anteriormente citados. La cantidad y composición de esta fracción va a depender del tipo de craqueo y de la severidad del mismo. En la mayoría de las naftas procedentes de FCC, los pentenos van a representar cerca del 10% [8]. Su presencia en el pool de gasolina tiene como inconveniente que producen un aumento del potencial de formación de la capa de ozono debido a que estas olefinas son de 4 a 7 veces más activas en la formación de la capa de ozono que sus correspondientes compuestos saturados [10]. En consecuencia, el contenido de olefinas presentes en las gasolinas se limita al 18% en volumen. Por tanto, resulta de gran interés la búsqueda de un proceso que sea eficiente para el aprovechamiento de estas corrientes olefinicas.

1.3. Oligomerización de olefinas

La oligomerización de olefinas ligeras representa una importante ruta industrial para la producción de combustibles líquidos sintéticos libres de azufre y aromáticos. El proceso de oligomerización de olefinas es de gran importancia debido a que representa una ruta estratégica para la producción de combustibles líquidos, lubricantes, plásticos, medicamentos, colorantes, detergentes y aditivos [11]. Por otro lado, el proceso de oligomerización enfocado a la obtención de combustibles líquidos se caracteriza por su flexibilidad, debido a que seleccionando adecuadamente las condiciones de reacción (temperatura, presión, tiempo de contacto y catalizador) se puede conseguir dirigir la producción a mezclas olefínicas en el rango de la gasolina (punto de ebullición por debajo de 180°C y alto octanaje) o bien en el rango del diésel (punto de ebullición mayor a 200°C y alto índice de cetano). De hecho, las altas temperaturas ($> 300^{\circ}\text{C}$) y presiones bajas (≤ 30 bar) aumentan el rendimiento a gasolina, mientras que temperaturas más bajas y presiones más altas favorecen la formación de oligómeros más pesados pertenecientes a la fracción diésel. Mediante el proceso de oligomerización es posible obtener corrientes olefínicas más pesadas que las de partida, y de interés en la industria de la energía y de la petroquímica. El proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido que puede ser heterogéneo, más empleado en la industria de los combustibles, o bien se puede emplear un catalizador homogéneo los cuales se aplican principalmente para la obtención de productos de químicos de alto valor añadido [12].

1.3.1. Mecanismo en presencia de catalizadores ácidos

El mecanismo de reacción seguido en el proceso de oligomerización va a depender del tipo de catalizador utilizado. Para algunos catalizadores, como el catalizador sólido de ácido fosfórico (SPA), durante la adsorción de un alqueno se forma un éster intermedio de ácido fosfórico cuya estabilidad va a influir en los reordenamientos y en la adición de un segundo alqueno. Por otro lado, cuando se emplean catalizadores que incorporan metales de transición (mayoritariamente Ni, pero también Cr, Fe) utilizados a bajas temperaturas

(80-160°C en el caso de etileno, en cualquier caso por debajo de 200°C), el mecanismo de oligomerización es comparable al observado en catálisis homogénea, y procede a través de etapas de coordinación de una primera olefina al metal (catión metálico) e inserción de una segunda olefina. Los productos obtenidos son α -olefinas lineales formadas por múltiplos enteros del monómero empleado, por lo que este mecanismo se conoce como de "oligomerización verdadera". Es el procedimiento empleado normalmente para oligomerización de etileno, puesto que su conversión mediante catálisis ácida (a través de un mecanismo de carbocationes) es más costosa. En estas condiciones de baja temperatura el orden de reactividad de las olefinas es eteno >> propeno > 1-buteno [13-15].

En la mayoría de los catalizadores ácidos sólidos, como por ejemplo en zeolitas y resinas ácidas, el mecanismo de oligomerización de olefinas tiene lugar a través de un carbocatión e implica las siguientes tres etapas [11]:

- I. Protonación de un alqueno y formación de un ion carbenio.
- II. Reacción con una segunda olefina formando el ion carbenio correspondiente al dimero.
- III. Desprotonación y recuperación del centro ácido Brønsted original.

En estas condiciones pueden ocurrir otras reacciones catalizadas por centros ácidos Brønsted, como isomerizaciones, transferencia de hidrógeno y craqueo, además de la formación de oligómeros de mayor peso molecular por reacciones consecutivas de los carbocationes adsorbidos antes de su desorción, lo que da lugar a una mezcla compleja de hidrocarburos con distinto grado de ramificación y con un número no múltiplo de monómeros en relación a la olefina de partida. Esta oligomerización se conoce como hetero-oligomerización.

En la **Figura 1.5.** se muestra un esquema del mecanismo de reacción propuesto para el proceso de oligomerización de propileno iniciado por centros ácidos Brønsted [16].

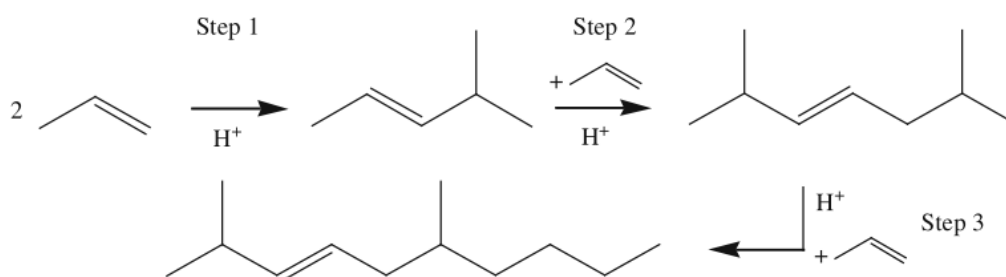


Figura 1.5. Mecanismo de reacción de oligomerización de propileno

1.3.2. Catalizadores en el proceso de oligomerización

En este apartado se ha llevado a cabo una revisión de los catalizadores heterogéneos empleados en el proceso de oligomerización de olefinas con el objetivo de maximizar el rendimiento a los combustibles de interés. Los catalizadores heterogéneos vamos a clasificarlos como no zeolíticos y zeolíticos, siendo revisados en los siguientes apartados.

1.3.2.1. Catalizadores no zeolíticos

Catalizadores de Ni

El propileno y otras olefinas de mayor peso molecular pueden ser fácilmente oligomerizadas mediante el empleo de catalizadores tanto zeolíticos como no zeolíticos. Sin embargo, estos no resultan ser activos para la reacción de oligomerización de etileno, la cual requerirá de catalizadores con metales de transición para obtener elevadas conversiones a unas condiciones moderadas [11]. Estos catalizadores basados en metales de transición no siguen un mecanismo de carbocationes, sino que se ha descrito que las especies catiónicas de níquel en posiciones de intercambio catiónico

son las responsables de que el proceso de oligomerización siga un mecanismo tipo “oligomerización verdadera” produciéndose fundamentalmente α -olefinas lineales [17]. Los catalizadores de níquel soportado sobre aluminosilicatos como la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfa así como los catalizadores de Ni-zeolita o Ni soportado sobre materiales mesoporos han sido estudiados ampliamente en las últimas décadas para el proceso de oligomerización de etileno. J. Heveling y col. [15] han llevado a cabo estudios de intercambio de Ni sobre la zeolita NaY para la oligomerización de etileno a 35 bar, demostrando que el catalizar ácido no es activo a temperaturas inferiores a 250°C mientras que la zeolita con Ni alcanza dos puntos máximos de actividad, uno a baja temperatura (120°C) y el segundo a temperatura más elevada (300°C). Por otro lado, también han descrito el uso de catalizadores de sílice-alúmina amorfa con níquel intercambiado y materiales mesoporosos para el proceso de oligomerización de etileno. Estos materiales mostraron ser catalizadores con elevada actividad y estabilidad en el tiempo (144 días de funcionamiento) cuando la reacción de oligomerización de etileno se lleva a cabo a bajas temperaturas ($100\text{-}120^\circ\text{C}$), a alta presión (35 bar) y una $\text{WHSV} = 2\text{h}^{-1}$, consiguiendo obtener una fracción en el rango del diésel con un número muy alto de cetano (60) [14]. Estos catalizadores de sílice-alúmina amorfa intercambiada con níquel también se han probado en la oligomerización de propileno y butenos [18]. Cuando el níquel es soportado sobre soportes inorgánicos (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) estos catalizadores presentan baja actividad, selectividad y estabilidad para el proceso de oligomerización. Feniels y col. [19] llevaron a cabo un extenso estudio del proceso de oligomerización de etileno en presencia de especies de NiO y NiSO_4 soportadas en óxidos, zeolitas intercambiadas con níquel y sílice-alumina mesoporosa, demostrando como los catalizadores con especies NiO muestran inferior actividad catalítica con respecto a los de níquel intercambiado en materiales porosos y que la actividad y la vida del catalizador en este caso depende principalmente de la topología y tamaño de poro. Por otro lado, los catalizadores de níquel van a tener el inconveniente de que se envenenan con la presencia de agua, monóxido de carbono, acetileno, butadieno, oxígeno y

componentes de azufrados, compuestos que pueden estar presentes en las corrientes industriales de olefinas [19].

Catalizadores de ácido fósforico sólidos (SPA)

El catalizador de ácido fosfórico sólido (SPA) es el más empleado para la oligomerización de olefinas procedentes de Fischer-Tropsch. y se ha utilizado industrialmente desde principios de la década de 1930 para la producción de "gasolina de polimerización" a través de la oligomerización de olefinas ligeras [20]. El catalizador SPA se obtiene mezclando ácido fosfórico concentrado con Kieselguhr (tierras diatomeas) seguido por una extracción y por una calcinación a alta temperatura. El catalizador resultante se describe como una capa vítrea formada por una mezcla de especies de ácido fosfórico (H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$ y ácido polifosfórico), las cuales son especies catalíticamente activas. Un factor crucial a tener en cuenta en la síntesis de este tipo de catalizadores va a ser la hidratación, debido a que ésta va a determinar la naturaleza y la estructura de las especies activas y del soporte [21].

El proceso de oligomerización de alquenos empleando SPA como catalizador está condicionado a una distribución de números de carbono limitada debido al mecanismo de reacción. Por otro lado, la solubilidad de los alquenos pesados en la fase de ácido fosfórico está limitada, por lo que no van a formar ésteres intermedios de ácido fosfórico estables para que puedan seguir formando oligómeros. Por tanto, el catalizador de SPA va a ser un catalizador apto para la oligomerización de olefinas ligeras cuando el objetivo es conseguir gasolina, pero no para conseguir diésel debido a que según su mecanismo la oligomerización de alquenos sobre SPA tiene una distribución de número de carbonos limitada. Sin embargo, se ha demostrado que, disminuyendo la hidratación del catalizador y la velocidad espacial, así como aumentando la temperatura se consigue favorecer la selectividad hacia la fracción de diésel [22].

El catalizador SPA se emplea tradicionalmente en las refinerías de petróleo para producir gasolina de alta calidad por oligomerización de

propeno y buteno. De hecho, la tecnología basada en SPA está siendo utilizado por las refinerías de Sasol en Secunda Synfuels, Sudáfrica. La proporción de gasolina/diesel de una refinería de *High-temperature Fischer-Tropsch* (HTFT) es muy diferente de la obtenida en la refinación del crudo y a menudo es necesario cambiar esta relación en función de las necesidades del mercado. Por tanto, son varios los intentos de utilizar este proceso comercial para producir destilados medios con el fin de aumentar la flexibilidad de la refinería, pero aun siendo posible la conversión de olefinas FT con catalizadores SPA para la obtención de un destilado, la productividad alcanzada es más baja de lo esperado y el número máximo de cetano obtenido para la fracción diesel hidrogenado es de 30. [22]

El catalizador SPA presenta como desventajas su escaso tiempo de vida, que el catalizador no es selectivo, y que genera pérdidas de presión en el reactor debido de la desintegración de los pellets. Esto conlleva a que solo puedan ser usados durante un periodo corto y, puesto que no es regenerable, requiere de una buena gestión de residuos para evitar problemas medioambientales. Finalmente, el proceso requiere de unas condiciones críticas de operación y presenta poca flexibilidad en cuanto a la alimentación [23, 24].

Materiales mesoporosos

Dentro de los materiales mesoporosos empleados en oligomerización cabe destacar el material MCM-41, sintetizado por la empresa Mobil (MCM= Mobile Crystalline Material). Este material presenta elevada superficie específica, una distribución unidireccional de poros uniformes no interconectados y dispuestos en simetría hexagonal.

El material MCM-41 ha demostrado ser un catalizador eficiente para la síntesis de diésel en el proceso de oligomerización de olefinas. Para mejorar las propiedades ácidas y/o redox de estos materiales, se han llevado a cabo diversas modificaciones entre las que podemos encontrar la incorporación de níquel, aluminio, vanadio, platino, manganeso, cromo o boro a la estructura

cristalina de silicio. Catani y col. [25] investigaron la actividad catalítica del material MCM-41 solo e incorporando al mismo pequeñas cantidades de metales (Ni, Rh y Pt) en el proceso de oligomerización empleando penteno, buteno y etileno como alimentos. Comprobaron que con estos materiales se obtiene una elevada actividad y selectividad hacia la fracción de diésel con pentenos y butenos, pero sin embargo no observan conversión de la corriente de etileno. Adicionalmente, demostraron como un aumento de la presión y del tiempo de contacto, así como una relación Si/Al=20 del material favorecía tanto la actividad catalítica como la selectividad. Por otro lado, la incorporación de aluminio a la composición del mesoporo (Al-MCM-41) conlleva a la formación de centros ácidos Lewis y Brønsted. Van Viekren y col. [26] llevaron a cabo un estudio en el que evaluaron el material Al-MCM41 así como otros materiales mesoporosos tales como Al-SBA, un nuevo aluminosilicato mesoporoso (Al-MTS) y la zeolita HZSM-5, como catalizadores para la oligomerización de 1-hexeno, a 200°C y 50 bar. La distribución del producto oligómero se correlacionó con la porosidad y la acidez de los catalizadores, de manera que los materiales Al-MTS y Al-MCM41, presentan mayor rendimiento a combustibles más ligeros, con mayor selectividad a los dímeros, debido a su baja acidez y a su naturaleza puramente mesoporosa. En cambio, debido a la presencia de microporosidad de los materiales Al-SBA-15 y especialmente HZSM-5 el proceso de oligomerización se dirige hacia productos más pesados.

Resinas de intercambio

Las resinas ácidas de intercambio iónico son catalizadores con muchas aplicaciones industriales. Estos catalizadores ácidos han demostrado ser catalizadores activos en la oligomerización de olefinas, por ejemplo en la producción de gasolinas de alto octanaje mediante la oligomerización de butenos en presencia de resinas tipo Amberlyst y en la oligomerización de olefinas C₁₀-C₃₂ con resinas tipo Nafion. Estos catalizadores tienen la ventaja de que pueden ser regenerados mediante procesos de lavado y extracción. Por otro lado, las resinas de intercambio iónico van a tener diferente fortaleza ácida (sobre 0,43 eq H⁺ Kg⁻¹ capacidad acida) en función del tipo de grupo

ácido que contenga (por ejemplo: $-\text{SO}_3$, $-\text{COOH}$). Entre los grupos funcionales, las resinas de intercambio iónico con grupos funcionales sulfónicos resultan ser las más adecuadas para el caso de oligomerización de butenos [27]. A diferencia de otros ácidos sólidos, las resinas presentan la desventaja de que tienen un rango de funcionamiento limitado (150°C) y para su regeneración requieren de un disolvente adecuado (por ejemplo: n-butano) [28].

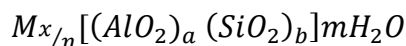
Catalizadores heteropoliácidos

En catálisis, los compuestos heteropoliácidos (HPA) con mayor importancia son los que poseen estructura tipo Keggin. Estos compuestos tienen una fórmula general de $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$, donde X es el heteroátomo (P^{5+} , Si^{4+} , B^{3+}) y M es el poliátomo (Mo^{+6} , W^{+6}). Estos materiales presentan elevada fuerza ácida tipo Brønsted y en función de su fortaleza los principales HPA se pueden ordenar como: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \approx \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Diversos estudios han demostrado la viabilidad de estos catalizadores y la influencia de la corriente de alimentación en el proceso de oligomerización de olefinas, comprobando el propileno, isobuteno y mezclas de n-butenos e isobutenos como corrientes olefínicas [29]. Por otro lado, estos materiales presentan baja área superficial la cual puede ser mejorada soportando estos materiales en óxidos tipo SiO_2 , con los que se consigue aumentar la densidad de centros ácidos accesibles. J. Zhang y col. [30] verificaron como el catalizador $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ resultaba ser más activo y más selectivo que el material no soportado en la reacción de oligomerización de mezclas de buteno e isobuteno, obteniendo conversiones de isobuteno del 99% y un rendimiento total a las fracciones C_8 , C_{12} , C_{16} y C_{20} del 62%.

1.3.2.2. Catalizadores zeolíticos

Las zeolitas son aluminosilicatos con estructuras cristalinas microporosas constituidas por un sistema tridimensional de tetraedros de Si y Al, los cuales están interconectados mediante átomos de oxígeno comunes. La sustitución isomórfica de un átomo de silicio por un átomo de aluminio genera una carga negativa en la red que es compensado por la presencia de cationes

orgánicos o inorgánicos, los cuales se localizan en las cajas y/o poros de la estructura. La composición química de una zeolita está definida mediante la siguiente fórmula general:



donde M es generalmente un catión perteneciente al grupo de los alcalinos (Na^+ , K^+ ,...), alcalinotérreos (Ca^{2+} , Mg^{2+} ,...) o bien un catión orgánico (NR_4^+), m es el número de moléculas de agua y la suma de a+b se corresponde con el número de tetraedros por celda unidad.

La composición química va a determinar tanto la densidad como la fortaleza de los centros activos [31, 32]. La estructura de una zeolita compuesta únicamente por tetraedros de SiO_4 es electrónicamente neutra; sin embargo, si se sustituye isomórficamente el Si^{4+} por un catión trivalente (Al^{3+} , aluminio de red o Framework Aluminium, FAL) y el defecto de carga se compensa con un protón, generando centros ácidos Brønsted. Por lo tanto, según la composición química de la zeolita se va conseguir obtener una determinada densidad de centros ácidos y modificando la relación Si/Al de la red se puede llegar a controlar tanto el número de centros ácidos como la fortaleza de los mismos.

Las zeolitas presentan canales (poros) y cavidades de dimensiones moleculares, donde se van a localizar los cationes de compensación y las moléculas de agua. Estos sistemas de canales y cavidades se forman mediante la conexión de los tetraedros en las tres direcciones del espacio. El diámetro de los canales va a estar determinado por el número de tetraedros que lo forman y sólo podrán acceder o salir del espacio interno microporoso las moléculas que tengan unas dimensiones inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía en función de la estructura de la zeolita y del tamaño los canales.

Las zeolitas pueden clasificarse según las dimensiones de la estructura de canales que posea, y de las interconexiones que exista entre ellos. De modo que las zeolitas pueden clasificarse como zeolitas de poro pequeño con canales

delimitados por anillos de 8 tetraedros (8MR), de poro medio para anillos de 10 tetraedros (10MR), de poro grande para canales delimitados por anillos de 12 tetraedros (12MR) y de poro extra-grande si los anillos están constituidos por más de 12 tetraedros. Por otro lado, en función de la direccionalidad de sus canales se pueden clasificar como zeolitas mono-, bi- y tridireccionales. Actualmente más de 225 estructuras zeolíticas han sido aceptadas por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) [33].

Las zeolitas presentan un gran interés para la industria debido a sus propiedades como catalizadores. Entre las propiedades cabe destacar las siguientes:

- I. Elevada superficie específica y capacidad de adsorción.
- II. Capacidad de intercambio iónico.
- III. Propiedades ácidas.
- IV. Por su estructura de poros, con canales y/o cajas de dimensiones moleculares actúan como tamices moleculares.
- V. Posibilidad de incorporar a la estructura cristalina diferentes especies metálicas.
- VI. Presentan una gran estabilidad hidrotérmica, química y mecánica.
- VII. Pueden ser regeneradas para su posterior reutilización.

Los catalizadores tipo zeolita juegan un papel muy relevante en la industria petroquímica. Concretamente en la reacción de oligomerización de olefinas son ampliamente utilizados debido a sus buenas propiedades ácidas y a su selectividad de forma. Además, comparándolos con los catalizadores comercialmente empleados de ácido fosfórico soportados, las zeolitas presentan como ventajas que son regenerables y estables en un amplio rango de temperaturas. Así mismo, son capaces de controlar la distribución de productos hacia el rango de diésel o gasolina mediante la selección adecuada

de las condiciones de reacción y del tipo de zeolita. También tienen la ventaja de ser capaces de procesar cualquier tipo de corriente olefínica requiriendo solo una mínima purificación [11]. Sin embargo, la principal desventaja de las zeolitas es su desactivación por deposición de coque (ensuciamiento) y por envenenamiento por compuestos de azufre o nitrógeno que pueden estar presentes en las corrientes olefínicas disponibles en las refinerías. El envenenamiento podría solucionarse con la instalación de una unidad de hidrotratamiento donde se elimine el nitrógeno y el azufre presente en la alimentación [2].

El uso de zeolitas para el proceso de oligomerización de olefinas ligeras tuvo su primera aplicación comercial en 1982 en el proceso “Mobil Olefins to Gasoline and Distillates” (MOGD), desarrollado por Movil Research and Development Corporation en el que se emplea la zeolita H-ZSM-5 (MFI) como catalizador. Con este catalizador se consigue a bajas temperaturas destilados medios con alto número de cetano, sin embargo, un aumento de la temperatura favorece la producción de la fracción de gasolina la cual posee una calidad inferior a la obtenida cuando se emplea como catalizador el ácido fosfórico soportado [34, 35].

La zeolita ZSM-5 ha sido ampliamente estudiada para el proceso de oligomerización de olefinas debido a su estructura, actividad, estabilidad térmica, fuerza ácida y selectividad de forma. Esta zeolita posee una estructura de topología MFI (Mordenite Framework Inverted) y posee un sistema bidireccional de canales interconectados, uno de ellos rectilíneo y el otro sinusoidal, con acceso mediante aberturas formadas por anillos de 10R, por lo que se considera una zeolita de poro medio (10MR). Los canales individuales poseen una abertura casi rectilínea ($5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$) paralelos al eje y , mientras que el canal sinusoidal se dispone a lo largo del eje x con poros elípticos ($5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$). Se ha observado como la presencia de la zeolita ZSM-5 como catalizador en el proceso de oligomerización de olefinas ligeras aumenta la producción de oligómeros lineales debido al pequeño tamaño de poro de la zeolita y a su selectividad de forma. Otra propiedad destacable, también

derivada de su pequeño tamaño de poro, es su resistencia a la desactivación por deposición de coque, al comparar este catalizador con otros materiales zeolíticos de mayor tamaño de poro como por ejemplo la USY o la mordenita. Datema y colaboradores, mediante estudios de resonancia magnética nuclear de zeolitas de tamaño de poro medio (H-ZSM-5) y de tamaño de poro grande (H-MOR, H-Y), determinaron la influencia de la estructura y de las dimensiones de los poros de la zeolita en los productos de reacción obtenidos. Observaron un aumento del grado de ramificación de los productos con un aumento del tamaño de poro [36]. Por lo tanto, en términos generales, las zeolitas de tamaño de poro medio serán las más selectivas para la producción de diésel, ya que se forman productos menos ramificados y con mayor número de cetano.

La oligomerización de alquenos con catalizadores ZSM-5 ha sido ampliamente estudiada y se ha demostrado como el proceso se modifica en función de distintas variables como las condiciones de reacción, la preparación del catalizador y los tratamientos posteriores a los que se someta, la relación Si/Al y densidad de centros activos, así como la localización de los centros ácidos. Diversos estudios han demostrado que la oligomerización de olefinas es una reacción cuya actividad y selectividad depende fuertemente de las condiciones de operación, pues las reacciones secundarias tales como craqueo, copolimerización y desproporción constituyen un factor limitante de la misma. Las altas temperaturas pueden favorecer estas reacciones, que sin embargo podrían minimizarse aumentando la presión. Por tanto, la composición de los productos es fuertemente dependiente de la temperatura y de la presión de trabajo, obteniéndose preferentemente fracciones en el rango del diésel cuando se trabaja a temperaturas moderadas 200-220°C y altas presiones (30-100 bar), mientras que si lo que interesa es maximizar la producción de gasolina se requiere aumentar la temperatura a 300°C y trabajar a presiones moderadas [37, 38]. Otra estrategia seguida para mejorar la actividad catalítica de los catalizadores ZSM-5 ha sido modificar el tamaño cristal y modificar la relación Si/Al. Al respecto, se ha evaluado la actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al en la reacción de

oligomerización de olefinas a diferentes temperaturas y a diferentes velocidades espaciales. Popov y colaboradores investigaron sobre el efecto del tamaño de los cristales de las zeolitas MFI en el proceso de oligomerización de butenos a alta temperatura, y para ello emplearon un reactor de lecho fijo a presión de 1,5 MPa y a una temperatura de 300°C. Sus resultados mostraron que el tamaño de cristal favorece la conversión de la olefina, pero sin embargo se produce un aumento considerable de la formación de coque, y dentro de los productos líquidos la selectividad se dirige hacia la producción de oligómeros más ligeros. Deducen que para evitar la rápida desactivación sufrida por el catalizador se requiere de una reducción de los centros ácidos presentes en la superficie de la zeolita [39]. Corma y col. llevaron a cabo un extenso estudio sobre el empleo y mejora del catalizador ZSM-5 en el proceso de oligomerización en un reactor de lecho fijo a temperaturas moderadas (200°C) y a presiones altas (4 MPa). De sus resultados, se concluye que para conseguir obtener altas conversiones de la olefina de estudio y una alta estabilidad frente a la desactivación se requiere de zeolitas de pequeño tamaño de cristal y elevada densidad de centros ácidos Brønsted [40].

El uso de zeolitas para el proceso de oligomerización de olefinas continúa siendo objeto de números estudios, evaluándose entre otros aspectos como afecta la topología de la zeolita. Las zeolitas con un sistema unidireccional (1D) de poro medio han demostrado ser eficaces en la reducción del grado de ramificación de los productos, así como en la reducción de formación de aromáticos. Algunas zeolitas unidireccionales estudiadas para el proceso de oligomerización han sido las de estructuras tipo TON, MTT y EUO. Martens y colaboradores estudiaron el uso de la zeolita H-ZSM-22 (TON) como alternativa al catalizador de ácido fosfórico soportado. Con esta zeolita, bajo condiciones moderadas de temperatura y presión (180-250°C y 0,7 MPa) se consigue una conversión comprendida entre el 53 y el 98% con una selectividad superior al 70% hacia la fracción en el rango de C₆-C₁₅. Además, detectaron como el grado de ramificación de los productos obtenidos fue significativamente inferior al obtenido con el catalizador SPA [41]. Sin embargo, las zeolitas unidireccionales presentan dos problemas en este

proceso: por un lado, las limitaciones difusionales a través de los poros tubulares y el transporte lento desde o hacia los centros activos, y por otro el bloqueo de los canales, lo que podría inhabilitar completamente el microporo para su uso en el proceso catalítico y provocar adicionalmente una rápida desactivación del catalizador. Por ello, para favorecer la difusión de los productos deseados hacia el exterior de la estructura microporosa y mejorar las propiedades de transferencia de masa surgen dos posibles modificaciones de las zeolitas, una es la reducción del tamaño de cristal y otra posibilidad es la generación de mesoporosidad mediante tratamientos post-síntesis. Corma y colaboradores llevaron a cabo un extenso estudio sobre la modificación de la zeolita monodireccional Tetha-1 (TON), demostrando como la generación de mesoporosidad provoca un aumento de la actividad y vida del catalizador [16].

Por otro lado, también se han realizado diversos estudios acerca del uso de zeolitas de tamaño de poro grande en la obtención de combustibles líquidos sintéticos mediante oligomerización de olefinas. En numerosos estudios se ha descrito como el uso de zeolitas de poro grande, tales como la zeolita HNaY o la zeolita NaY intercambiada con níquel, no era adecuado para este proceso debido a la rápida desactivación de estos catalizadores en las condiciones óptimas de oligomerización. O'Connor y col. describen como la baja selectividad a hidrocarburos de cadena larga no ramificados, productos deseados para obtener una fracción diesel de alta calidad, se debe a la falta de selectividad de forma de la estructura FAU [42]. Conclusiones similares fueron obtenidas por Ocelli y colaboradores en un estudio comparativo de estructuras de zeolita con diferentes tamaños de poro (ZSM-5, boralita, ofretita, HY, mordenita y omega) [43]. Otros autores investigaron la oligomerización de buteno empleando zeolitas de poro grande tales como la zeolita beta (BEA, 3D, 12x12x12MR), zeolita Y (USY) y zeolita Y desaluminizada, mostrando en todos los casos una rápida desactivación del catalizador [35, 44, 45].

A pesar de los inconvenientes descritos en relación al uso de catalizadores de oligomerización basados en zeolitas de poro grande, existe

un proceso comercial, el proceso “Polygasoline and kero process” (SPGK) introducido en 1989 por Shell, en el que mediante el uso de Ni/mordenita se consigue oligomerizar corrientes olefínicas de C₂-C₅ hacia la producción de gasolina, queroseno y destilados medios a altas presiones (10-50 bar) y a bajas temperaturas (200-280°C) [46].

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2. Objetivos

El objetivo de este proyecto fin de carrera consiste en llevar a cabo un estudio del proceso de oligomerización de olefinas, concretamente de pentenos, en presencia de catalizadores heterogéneos tipo zeolita, como alternativa a los catalizadores industriales empleados en la actualidad como el SPA, para la obtención de combustibles líquidos sintéticos (gasolina y diésel). Este estudio se ha centrado en analizar cómo afectan la estructura y las propiedades físico-químicas de las zeolitas en el comportamiento catalítico durante la reacción de oligomerización de pentenos. Con este propósito, se han seleccionado una serie de zeolitas de poro medio (10MR) con diferentes topologías, concretamente la ZSM-5 (MFI) y la Ferrierita (FER).

Los objetivos específicos serán:

- La puesta a punto del equipo de reacción y de las técnicas necesarias para caracterizar los productos de reacción.
- Caracterización de los materiales zeolíticos seleccionados empleando diferentes técnicas físico-químicas.
- Evaluación catalítica de los materiales zeolíticos seleccionados en el proceso de oligomerización de pentenos.
- Correlacionar el comportamiento catalítico con la estructura y propiedades físico-químicas de las zeolitas estudiadas.

CAPÍTULO 3:
MATERIALES y METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los materiales y equipos utilizados y el procedimiento seguido, así como el tratamiento de datos empleados en la exposición y discusión de los resultados. Además, se incluye una breve explicación de las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores y de los productos de la reacción.

3.1. Reactivos

En el siguiente apartado se describen brevemente los reactivos empleados en el presente trabajo fin de máster.

3.1.1. Gases

- N₂ de alta presión de pureza 99,999% suministrado por *Abelló-Linde*.
- Nitrógeno de baja presión, suministrado directamente mediante un generador de gases.
- Aire: se obtiene mediante un generador de gases que lo suministra libre de hidrocarburos y dióxido de carbono.
- Argón con 99,999% de pureza, suministrado por *Abelló-Linde*.

3.1.2. Líquidos

- 1-penteno 97%, Acros organics.
- n-heptano 99%, Scharlab.

3.2. Catalizadores

Los materiales empleados como catalizadores para llevar a cabo el estudio de oligomerización de olefinas han sido todos de tipo zeolita. Para el estudio se han seleccionado una serie de zeolitas comerciales, dos zeolitas con estructura MFI y otras dos con estructura FER. Para el caso de los materiales con estructura MFI, se han seleccionado zeolitas ZSM-5 con referencias CBV2314 y TZP322 suministradas por Zeolyst [47] y TRICAT [48] respectivamente. Las zeolitas con estructura FER han sido suministradas por Zeolyst, siendo sus referencias CP914 y CP914C. Todos los materiales

zeolíticos han sido suministrados en su forma amónica. Por tanto, para eliminar los iones amonio y obtener la zeolita en su forma ácida los materiales han sido calcinados in-situ en el reactor catalítico en flujo de nitrógeno y aire.

A continuación, se describe las principales características de las zeolitas con las que se ha trabajado.

3.2.1. Zeolita ZSM-5 (MFI)

La zeolita ZSM-5, clasificada por la IZA [33] como MFI, es una zeolita sintética obtenida mediante síntesis hidrotermal a altas temperaturas (150-200°C), sin equivalente natural. Presenta un sistema de canales interconectados entre sí, siendo uno sinusoidal y el otro rectilíneo, presentando ambos una accesibilidad mediante aberturas formadas por anillos de 10 unidades tetraédricas, por lo que pertenece al grupo de zeolitas de poro medio. La estructura tiene una densidad de red de $18,4T/1000\text{Å}^3$ y sus canales poseen un diámetro de poro de $5,5 \times 5,1$ y de $5,6 \times 5,3\text{Å}$ (Figura 2.1.).

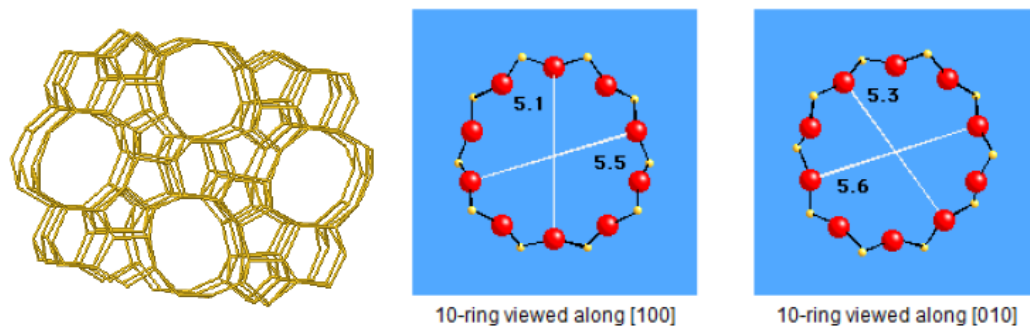


Figura 2.1. Estructura y diámetro de poro de la zeolita ZSM-5

3.2.2. Zeolita Ferrierita (FER)

La zeolita ferrierita, se encuentra clasificada por la IZA con el código FER [33]. Presenta una estructura ortorrómbica bidimensional formada por un sistema de canales rectos interconectados entre sí de manera perpendicular con aperturas de 8 y de 10 MR. Los canales de 8MR siguen la

dirección del eje b , mientras que los de 10MR lo hacen siguiendo el eje c . Los poros de 10MR presentan unas dimensiones de 5,4 x 4,2 y los de 8MR de 4,8 x 3,5 Å respectivamente (Figura 2.2.).

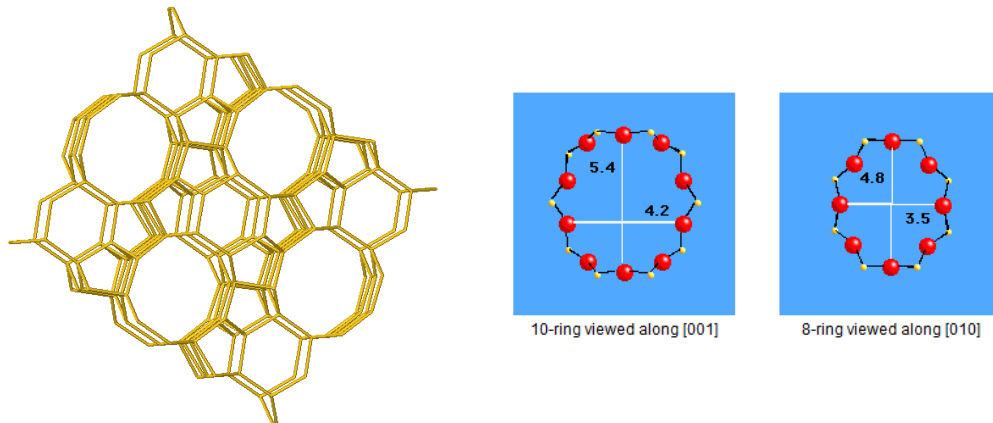


Figura 2.2. Estructura y diámetro de poro de la zeolita FER

3.3. Técnicas experimentales de caracterización físico-química

A continuación, se detallan los equipos y técnicas utilizadas para caracterizar los catalizadores utilizados en el presente Trabajo Fin de Máster.

3.3.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X se emplea con la finalidad de identificar y/o confirmar la estructura cristalina de las zeolitas y medir la cristalinidad de las mismas. Para la obtención de los difractogramas de los diferentes catalizadores se empleó un difractómetro *PANalytical CUBIX* según la metodología convencional de polvo. El equipo consta de un detector *X'Ceerator* y emplea radiación de un ánodo de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\text{K}\alpha_1=1,54056$ nm, $\text{K}\alpha_2=1,54439$ nm, relación de intensidades $\text{K}\alpha_2/\text{K}\alpha_1=0,5$) que pasa a través de un filtro de níquel para eliminar la componente $\text{K}\beta$. Las condiciones de trabajo de la fuente fueron de 45 kV y 40 mA. Normalmente, las medidas se

realizaron con el programa general: rendija de divergencia variable, con área irradiada igual a 3 mm, en el rango de ángulos desde $2\theta=2^\circ$ hasta 90° con adquisiciones a $\Delta(2\theta)=0,04^\circ$.

La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los recopilados en el atlas de zeolitas publicados por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).[33]

3.3.2. Análisis químico por plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectroscopia de emisión (ICP-OES)

Con objeto de determinar la composición química de los materiales zeolíticos seleccionados para el estudio se ha llevado a cabo su análisis mediante espectroscopía de emisión atómica en plasma de par inducido, en un equipo Varian 715-ES ICP-OSC. Para realizar las medidas las muestras sólidas en polvo se disgregaron en una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ de proporciones volumétricas 1/1/3. Para la determinación cuantitativa de los elementos en la muestra se hace uso de rectas de calibrado obtenidas a partir de la medición de disoluciones patrón de los diferentes elementos a determinar en un rango de concentraciones aproximada a la prevista de analito.

3.3.3. Determinación de las propiedades texturales: adsorción-desorción de nitrógeno y argón

La técnica de adsorción de gases se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido para obtener información sobre las propiedades texturales del adsorbente. El estudio se ha llevado a cabo mediante adsorción-desorción de N_2 o de Argón como adsorbato. Las isothermas de adsorción-desorción de Ar se han llevado a cabo en un equipo ASAP 2010 a la temperatura de $-205,3^\circ\text{C}$. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 se registraron en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics a la temperatura de $-195,3^\circ\text{C}$. Las muestras son granuladas dentro del rango 0,250-0,425 mm. Para el ensayo de adsorción-desorción de N_2 se han tomado 250 mg, y 150 mg para el de Argón. En ambos casos, antes de adsorber N_2 o Ar

las muestras han sido pretratadas a 400°C y a vacío durante 7 horas. El cálculo de la superficie específica se ha realizado siguiendo el modelo Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) [49]. El volumen de microporo se ha obtenido a partir del gráfico t-plot empleando el espesor estadístico de adsorbato de Harkins-Jura [50]. La distribución de diámetro de poro y el diámetro medio de poro se obtuvieron mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.) aplicado sobre la rama de adsorción de la isoterma, salvo que se indique lo contrario [51].

3.3.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) emplea la transducción de los electrones secundarios emitidos por una muestra, al hacer incidir sobre la misma un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico, para construir una imagen de la morfología superficial de la muestra analizada. De esta manera nos permitirá determinar las características morfológicas y topográficas de los catalizadores. En esta técnica, la superficie del sólido se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones de energía elevada provocando en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones Auger, electrones secundarios y electrones retrodispersados, fotones debido a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Las muestras han sido analizadas en un equipo JEOL JSM 6300 provisto de un emisor térmico-iónico trabajando a 20 kW y colocando la muestra, previamente recubierta por oro, a una distancia de 7 ó 15 mm de la lente del microscopio.

3.3.5. Espectroscopia de infrarrojo de transmisión empleando piridina como molécula sonda (IR)

La técnica de FTIR combinada con la adsorción de moléculas básicas, generalmente piridina, permite determinar la densidad de centros ácidos Brønsted y Lewis de los materiales zeolíticos. Además, a partir de la desorción de piridina a temperaturas crecientes y mediante el análisis de la intensidad de las bandas de vibración de la piridina que queda aún retenida, se puede determinar la fortaleza de los mismos. Los espectros de infrarrojo (IR) han

sido registrados en un espectrofotómetro FTIR Nicolet 710 empleando piridina como molécula sonda. Las muestras se preparan en forma de pastillas autoconsistentes (10 mg/cm^3) previamente deshidratadas a 400°C y en condiciones de vacío (10^{-2}Pa) durante toda la noche. Tras el pretratamiento, la muestra ha sido saturada con 650 Pa de piridina en la celda de IR a temperatura ambiente, el exceso se eliminó a vacío. Posteriormente, se ha calentado, manteniendo el vacío, a temperaturas de desorción cada vez mayores obteniendo el espectro de IR a temperatura ambiente en cada caso.

Cuando la piridina (Py) adsorbida interacciona con un centro ácido Brønsted (B), se produce la protonación de la base, dando lugar al catión piridinio (PyH^+); dicha especie presenta una banda característica a 1550 cm^{-1} en el espectro FTIR. Por otro lado, cuando la interacción tiene lugar en un centro ácido Lewis (L), la piridina queda coordinada al centro ácido por donar un par electrónico al átomo metálico (PyL), detectándose en este caso una banda característica alrededor de 1450 cm^{-1} .

La densidad de centros Brønsted (B) y centros Lewis (L) se ha determinado a partir de la intensidad de sus correspondientes bandas empleando las siguiente expresiones basadas en los coeficientes molares de extinción otorgados por Emeis [52]:

$$B(\text{mmolPy/g}) = 1.27 \cdot H$$

$$L(\text{mmolPy/g}) = 0.57 \cdot H$$

3.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica fundamentada en el análisis de la interacción de los momentos magnéticos nucleares de determinados átomos, cuyo momento magnético nuclear es distinto de cero al aplicar un campo magnético externo. Esta técnica es extremadamente sensible al entorno químico de los núcleos analizados. En muestras sólidas en las que las interacciones dipolares y cuadrupolares, así como la anisotropía del desplazamiento químico, introducen un

ensanchamiento excesivo de las líneas espectrales, puede aplicarse esta técnica con giro de la muestra al ángulo mágico (MAS, *Magic Angle Spinning*) de $54^{\circ}74'$ ($\cos^2(\theta)=1/3$) que va a anular la contribución de las interacciones dipolares y cuadrupolares de primer orden que dependen de un término $(3\cos^2(\theta)-1)$.

La técnica ^{27}Al -MAS-RMN se emplea para estudiar el entorno de coordinación de los átomos de Al en las zeolitas. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (^{27}Al -MAS-RMN se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV400 empleando una cápsula de 7mm y operando a 104,2 MHz con una frecuencia de giro de 10 kHz. La adquisición de los espectros de ^{27}Al ha sido con pulsos de 0,5 μs , correspondiente a un ángulo de giro de $\pi/18$ y han sido referidos a una disolución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

3.4. Reactividad catalítica

El sistema de reacción propuesto para llevar a cabo los ensayos catalíticos completamente automatizado es un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 10 mm de diametro interno, capaz de operar a presiones de 60 atm y a temperaturas de 700°C. Dicho reactor se encuentra alojado en el interior de un horno cilíndrico de apertura longitudinal, de forma que la zona de reacción del reactor queda en el interior y la medida y control de temperatura se realiza electrónicamente mediante un termopar situado adecuadamente en el lecho catalítico. Para evitar posibles condensaciones de los productos de reacción más pesados todas las líneas del sistema de reacción se encuentran calefactadas a 200°C y se han colocado termopares en diferentes puntos para controlar el buen funcionamiento.

La alimentación de gases, como N_2 y aire, se lleva a cabo con caudalímetros máscicos electrónicos automatizados. Por otro lado, el sistema dispone de una bomba de pistón de alta precisión para la entrada de líquidos en el sistema de reacción. Ambos sistemas han sido calibrados para establecer

el caudal deseado. Durante la reacción, la presión se controlará mediante un regulador de contrapresión (BPR, *backpressure regulator*).

Los productos de reacción se han analizado en un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 conectado en línea a la salida del reactor, en el que se cuantificaran los compuestos presentes en la mezcla. El cromatografo está equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar Varian CP7670. Adicionalmente, a la salida del cromatografo se ha colocado una trampa de líquidos con el fin de condensar y analizar los productos líquidos obtenidos en la reacción mediante la aplicación de destilación simulada.

Metodología

En primer lugar, se procedió a la carga del reactor; para ello se inserta cierta cantidad de lana de vidrio en el mismo suspendida gracias a una cruz de acero soldada en el interior del reactor. A continuación, se introduce 0,130 g de catalizador con un tamaño de partícula comprendido entre 0,250 y 0,425 mm el cual ha sido diluido en carburo de silicio (CSi) con un tamaño de partícula $>0,6$ mm con el objetivo mejorar la homogeneidad longitudinal y radial de temperaturas, evitándose gradientes de temperatura en el seno del lecho catalítico. Tras cargar el reactor este se coloca en el horno, se conecta al sistema de reacción y se comprueba estanqueidad a una presión superior a la de trabajo. Posteriormente se procede a la calcinación in situ del catalizador en el reactor catalítico con flujo de nitrógeno y aire.

Los test catalíticos se han llevado a cabo a 40 bar y 200°C modificando el tiempo de contacto para cada uno de los catalizadores estudiados. Una vez calcinado el catalizador y comprobado la ausencia de fugas en caliente el sistema se presuriza a 40 bar. El alimento consiste en una mezcla de penteno y heptano con una relación molar de 60:40, siendo el heptano el patrón interno. El alimento se encuentra en un deposito presurizado y se introduce en el precalentador mediante una bomba de pistón. En primer lugar, el alimento se dirige directamente hacia el cromatógrafo de gases por una línea paralela al reactor con el catalizador (bypass), y es analizado hasta que se

detecta que se ha estabilizado la composición de la mezcla y el caudal de la bomba. Una vez estabilizado el alimento, este se dirige a la zona del reactor y se iniciará la reacción. Los productos de reacción serán analizados por cromatografía gaseosa y a las 3 horas y 6 horas de reacción se procederá a la recogida de los líquidos condensados en la trampa de líquidos localizada a la salida del cromatógrafo para ser analizados a posteriori.

3.5. Caracterización de productos

3.5.1. Análisis de los productos de reacción vaporizados

La composición de la mezcla de productos obtenidos en la reacción se analiza en un cromatógrafo VARIAN 3800 en línea con el reactor, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar Varian CP7670 de 25 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno.

3.5.2. Análisis de los líquidos de reacción

Los productos líquidos de reacción acumulados en la trampa de líquidos, se analizan por destilación simulada siguiendo la norma ASTM-D2887, empleando un cromatógrafo BRUKER 450GC, con sistema de inyección "on column". El cromatógrafo está equipado con una columna metálica Agilent J&W GC column CP-Simdist CP7882 de 10 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno. La destilación simulada nos va a permitir separar los productos en función de la temperatura de ebullición en diferentes fracciones. Los puntos de corte de dichas fracciones se muestran en la Tabla 2.1

Tabla 2.1. Fracciones para análisis de destilación simulada

Fracción	Número de carbonos	Temperatura de ebullición
Nafta	C ₅ -C ₁₀	126,1-173,9°C
Diesel	C ₁₀ -C ₂₄	173,9 °C-391,1°C
Pesados	>C ₂₄	391,1-1000°C

CAPÍTULO 4:
RESULTADOS y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores comerciales seleccionados, así como los resultados de reactividad catalítica de estos materiales en el proceso de oligomerización de olefinas, con el fin de relacionar este comportamiento catalítico con las propiedades y características físico-químicas.

4.1. Caracterización de los catalizadores

Los difractogramas de RX de las muestras comerciales CBV2314 y TZP322 se presentan en la Figura 3.1. Como se puede observar ambas muestras exhiben las difracciones correspondientes a la fase MFI, con picos característicos en 7,955(010), 8,826 (200), 23,166(501), 23,974(303) y 24,393(313). En la Figura 3.2 se muestran los difractogramas de las muestras comerciales con estructura ferrierita, CP914 y CP914C, y ambas muestran los picos característicos a la fase FER (9,226(200); 22,282(031); 22,454(330); 25,195(040) y 25,520(202)). Cabe destacar que la intensidad de los picos característicos de la estructura FER es menor en la muestra CP914C con respecto a la muestra CP914, lo cual podría estar asociado a su menor tamaño de cristal, como se mostrará más adelante.

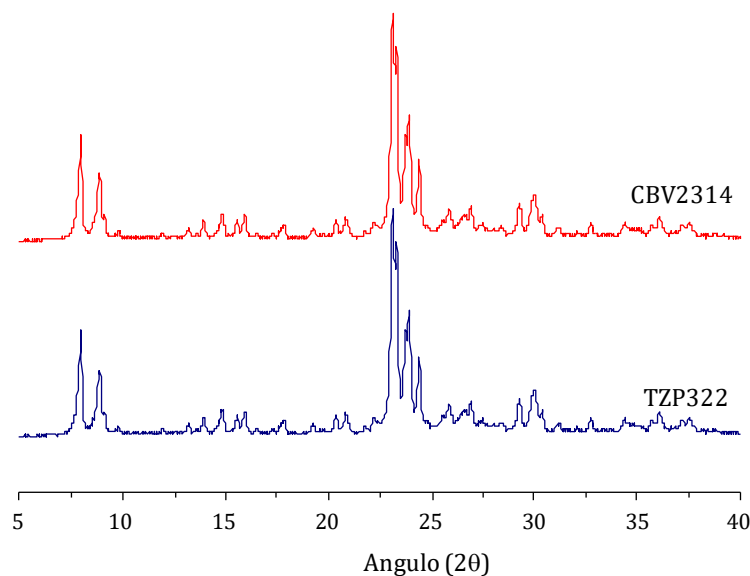


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X de las muestras ZSM-5 comerciales

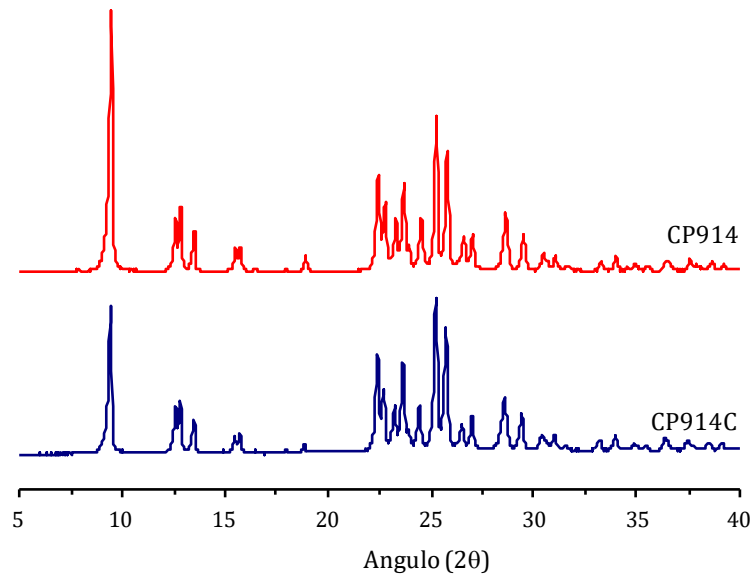


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X de las muestras FER comerciales

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha estudiado el tamaño y morfología de los cristales de los materiales zeolíticos seleccionados para el estudio. El cálculo del tamaño de cristal se ha llevado a cabo tomando diversas imágenes y realizando un histograma con las medidas de varios cristales para cada una de las muestras. De esta forma se determinó que las zeolitas CBV2314 y TZP322 presentan un promedio de tamaño del cristal de 400 y 173 nm respectivamente, y se observó que los cristales en la zeolita CBV2314 están formando aglomerados. En cuanto a las zeolitas comerciales FER, se obtiene un tamaño promedio de los cristales de 500 y 150 nm para las muestras CP914 y CP914C, respectivamente. En cuanto a la morfología de los cristales de la ferrierita, se obtienen cristales en forma de láminas.

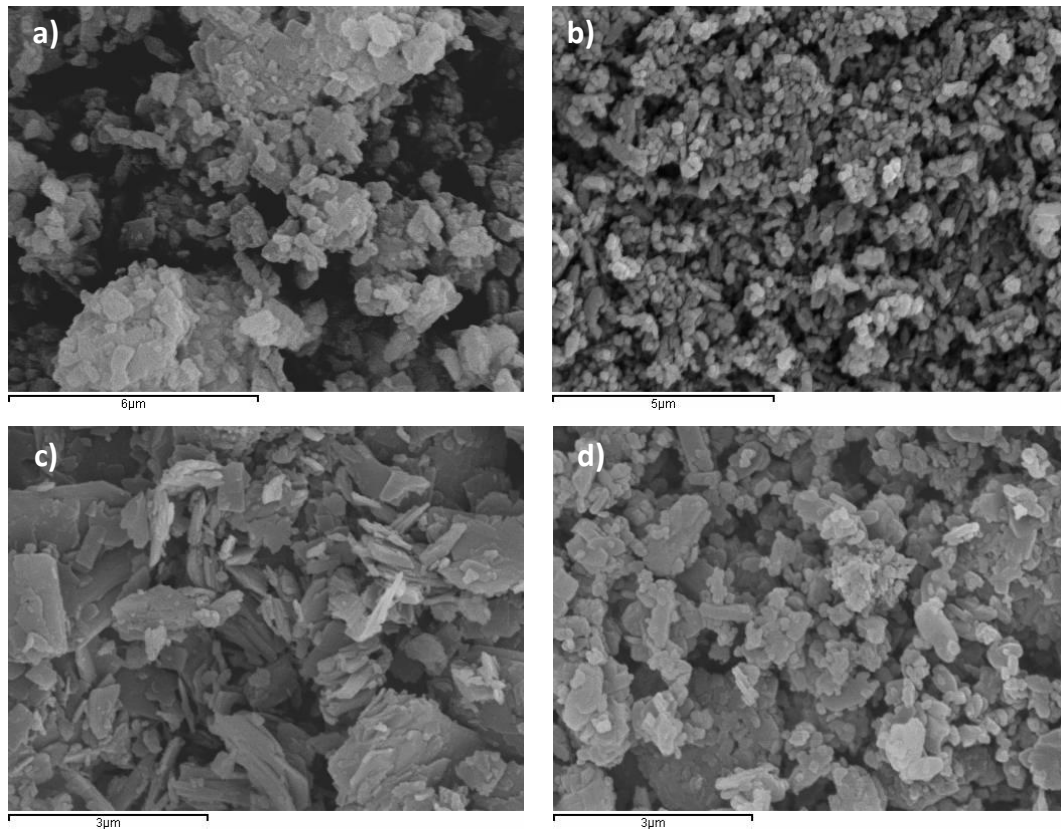


Figura 3.3. Imágenes SEM de a) CBV2314, b) TZP-322, c) CP914 y d) CP914C

En la tabla 3.1. se presentan las propiedades químicas de las muestras con estructura ZSM-5 (CBV2314, TZP322), así como las obtenidas para los materiales con estructura tipo ferrierita (CP914 y CP914C). Las zeolitas con estructura MFI presentan una relación Si/Al similar, pero difieren considerablemente en el tamaño de cristal. En cuanto a las zeolitas con estructura FER, presentan diferencias tanto en la relación Si/Al como en el tamaño de cristal de las mismas.

Tabla 3.1. Propiedades químicas de las muestras CBV2314, TZP322, CP914 y CP914C comerciales

Muestra	Estructura	Si/Al ^{a)}	Si/Al (ICP)	Tamaño de cristal (nm)
CBV2314	MFI	11.5	11,5	400
TZP322	MFI	15	11	173
CP914	FER	27.5	23	~500
CP914C	FER	10	9	~150

^{a)} Suministrado por el proveedor

En la tabla 3.2. se recogen las propiedades texturales de los materiales CBV2314, TZP322, CP914 y CP914C. Como cabe esperar, las muestras CBV2314 y la TZP322 presentan valores de área BET (~400 m²/g) y de volumen de microporo (~0,170 cm³/g) típicos de la zeolita ZSM-5. Por otro lado, los materiales CP914 y CP914C presentan un área BET y volumen de microporo inferiores a las obtenidas para los materiales ZSM-5 comerciales, valores propios de zeolitas con topología FER.

Tabla 3.2. Propiedades físicas de las muestras CBV2314, TZP322, CP914 y CP914C comerciales

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{externa} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
CBV2314	370	22	348	0.170
TZP322	391	40	351	0.168
CP914	291	17	274	0.134
CP914C	298	27	271	0.133

El estado de coordinación de las especies de Al en las muestras ha sido estudiado mediante ²⁷Al-MAS RMN, obteniéndose los espectros representados en la Figura 3.4 y Figura 3.5 para las zeolitas ZSM-5 y ferrierita, respectivamente. Como se puede observar, las muestras TZP322, CBV2314 y CP914 exhiben la totalidad de especies de Al en coordinación tetraédrica (Al^{IV}, δ≈50ppm) y por tanto, ocupando posiciones de red de la estructura. Por otro

lado, la muestra CP914C presenta un pico adicional alrededor de 0 ppm relacionado con la presencia de Al octaédrico (Al^{VI}) localizado fuera de la red zeolítica, también conocido como Al extrared o EFAL (*extraframework aluminium species*).

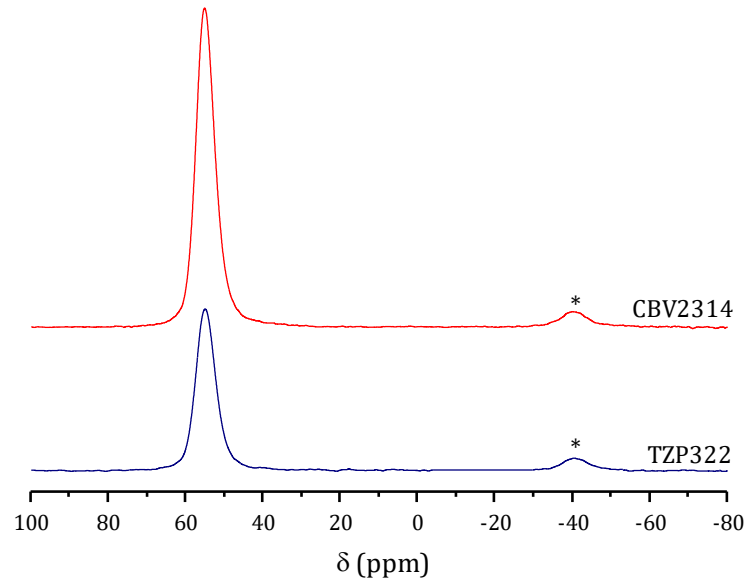


Figura 3.4. Espectros de ^{27}Al -RMN de las muestras ZSM-5 comerciales (* bandas laterales de rotación)

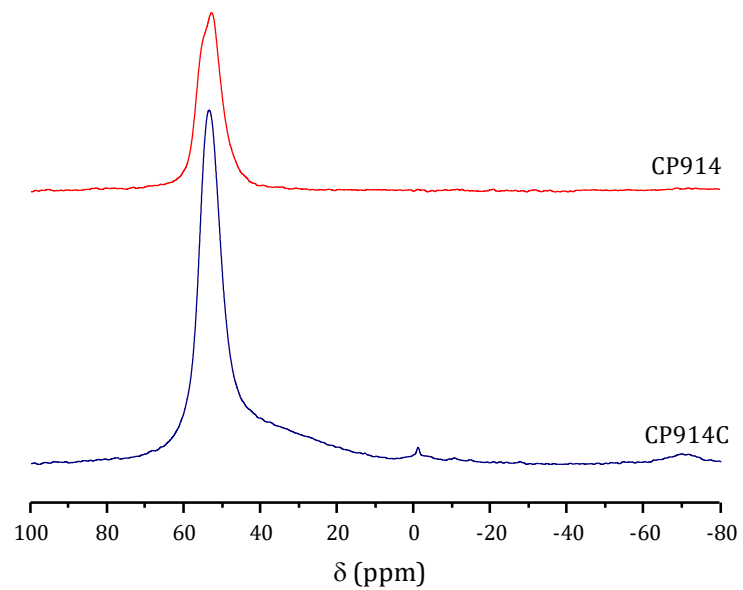


Figura 3.5. Espectros de ^{27}Al -RMN de las muestras FER comerciales

Los resultados de acidez determinados mediante FTIR empleando piridina como molécula sonda se recogen en la tabla 3.3. Con fines comparativos los espectros han sido normalizados con respecto a la masa de zeolita y los valores de densidad de centros ácidos se han obtenido empleando los coeficientes de Emeis [52]. Se detecta que los materiales CBV2314 y TZP322 presentan mayor densidad de centros ácidos Brønsted que los materiales CP914 y CP914C, tanto a la temperatura de 150°C como a 350°C. Hay que resaltar que todas las muestras tienen una baja densidad de centros ácidos de Lewis, los cuales están asociados a especies de Al extrarred (EFAL, extraframework aluminium species). Este hecho se corresponde con lo observado en los espectros ^{27}Al -MAS RMN en los que se ha registrado una baja presencia de las especies de Al extrarred hexacoordinado ($\text{Al}^{\text{VI}} \sim 0$ ppm) con respecto a las de Al tetracoordinado ($\text{Al}^{\text{IV}} \sim 54$ ppm). Por otra parte, la baja densidad de centros ácidos Brønsted detectada para las muestras FER, teniendo en cuenta su relación Si/Al (especialmente en el caso de la CP914C) y su bajo contenido en aluminio extrarred, podría ser atribuida a la inaccesibilidad de la molécula de piridina a los centros ácidos de la estructura FER, probablemente a los localizados en los canales 8MR. Por otro lado, se observa como la relación entre los centros ácidos Brønsted fuertes y los totales para las muestras con estructura FER es superior a 0.8, valor superior a los obtenidos con las zeolitas CBV2314 y TZP322, lo que significa que casi todos los centros de las zeolitas CP914 y CP914C son de fortaleza alta y de mayor fortaleza que los presentes en CBV2314 y TZP322.

Tabla 3.3. Propiedades ácidas de las muestras CBV2314, TZP322, CP914 y CP914C comerciales

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol Py/g}$)			Acidez Lewis ($\mu\text{mol Py/g}$)		
	B150	B350	B350/B150	L150	L350	L350/L150
CBV2314	742	330	0.44	24	15	0.63
TZP322	554	405	0.73	17	15	0.88
CP914	165	147	0.89	0.5	0.5	1
CP914C	319	278	0.87	26	26	1

4.2. Reactividad Catalítica

Para llevar a cabo los estudios de actividad catalítica de los catalizadores CBV2314, TZP322, CP914 y CP914C en el proceso de oligomerización de olefinas, se utilizó un reactor de lecho fijo y una mezcla de pentenos y n-heptano como carga de alimentación. Las reacciones se realizaron a una temperatura de 400°C, presión de 40 bar, una relación molar de penteno/heptano de 1,5 y un tiempo de contacto (τ) de 0,13 h. Bajo estas condiciones la reacción va a ocurrir en fase gaseosa. La corriente de productos ha sido analizada por cromatografía de gases a varios tiempos en reacción.

En la Figura 3.6 se muestra la conversión de penteno (%) frente al tiempo de reacción (TOS) obtenida para los materiales CBV2314 y TZP322. Al comparar las muestras que poseen la misma estructura MFI, con relación Si/Al ≈ 11 y con un tamaño de cristal submicrométrico, se puede apreciar una diferencia significativa en su comportamiento catalítico durante el proceso de oligomerización de pentenos. Se registra una actividad inicial comparable para ambas zeolitas; sin embargo, para la zeolita CBV2314 se observa una severa desactivación con el tiempo de reacción. Esto podría atribuirse a que la zeolita CBV2314 dispone de mayor densidad de centros ácidos Brønsted, los cuales podrían ser responsables de reacciones secundarias que darán lugar a la formación de oligómeros de mayor peso molecular que podrían llegar a bloquear los canales de la zeolita. Por otro lado, según se muestra en las imágenes SEM (Figura 3.3) la zeolita CBV2314 tiene un tamaño de partícula superior a la TZP-322, y además se observa que la primera forma agregados de gran tamaño. Esto podría contribuir a la mayor velocidad de desactivación al aumentar las limitaciones difusionales intracristalinas, de tal forma que se esté produciendo un enriquecimiento de oligómeros pesados en el interior de los canales, explicándose así la rápida desactivación de la zeolita CBV2314 con respecto a la zeolita TZP322. Por tanto, los resultados obtenidos indican que para el proceso de oligomerización de penteno es necesaria una densidad de centros ácidos Brønsted óptima para obtener una conversión de olefina elevada sin que afecte a la vida útil del catalizador; por otra parte, el tamaño

de cristal de la zeolita ZSM-5 juega un papel importante, pues a menor tamaño de cristal, menor velocidad de desactivación del catalizador.

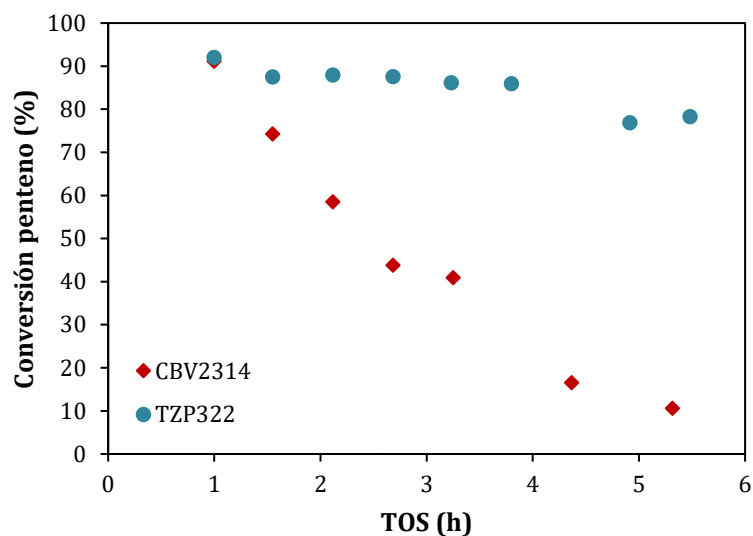


Figura 3.6. Conversión de penteno (%) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores CBV2314 y TZP322, a 400°C, 40 bar y $\tau=0,13$ h

Los productos líquidos recogidos en la trampa acoplada a la salida del cromatógrafo han sido analizados por destilación simulada siguiendo la norma ASTM-D2887 empleando un cromatógrafo BRUKER 450GC. En las Figuras 3.7A y 3.7B se presentan la selectividad a los diferentes productos de reacción obtenidas para la zeolita CBV2314 y TZP322. En ambos casos se observa como la mayor parte de los productos obtenidos pertenecen al rango de gasolina, con una selectividad comprendida entre el 60% y el 70%. Teniendo en cuenta los puntos de corte utilizados, los productos que componen la fracción de gasolina son mayoritariamente dímeros (C_{10}). La fracción diésel está formada en su mayor parte por trímeros (C_{15}).

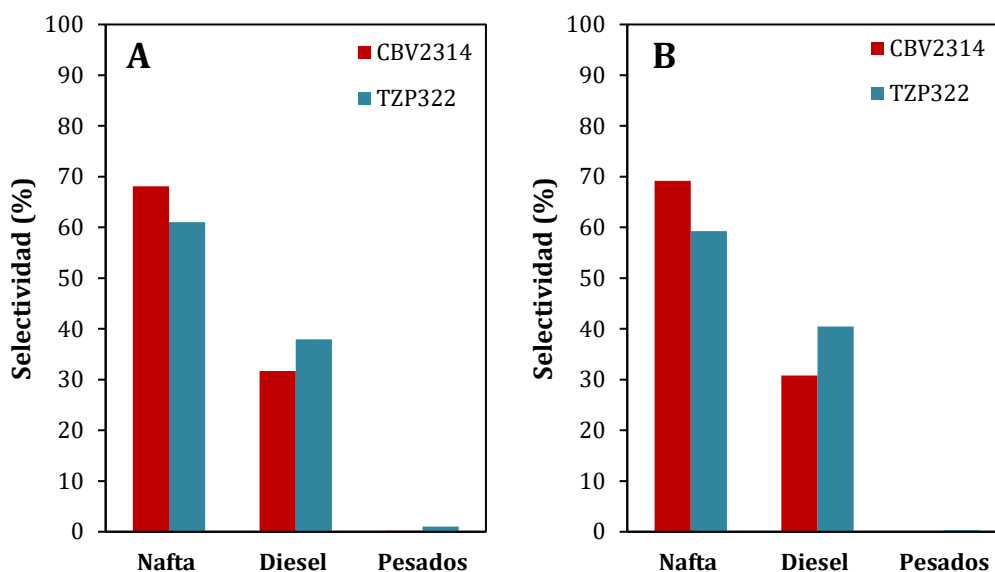


Figura 3.7. Selectividad a las distintas fracciones presentes en los líquidos para un tiempo en corriente (TOS) de 0-3 h (A) y de 3-6 h (B) para los catalizadores CBV2314 y TZP322

En la Figura 3.8 se muestra la conversión de penteno (%) frente al tiempo de reacción (TOS) obtenida para los materiales CP914 y CP914C. Ambos materiales poseen estructura tipo FER, pero distinta relación Si/Al y tamaño de cristal. Por tanto, en este caso se va a poder evaluar cómo afecta tanto la densidad de centros ácidos Brønsted como el tamaño de cristal para zeolitas ferrierita. Ambas zeolitas presentan un comportamiento catalítico similar a tiempos cortos, obteniéndose inicialmente una actividad catalítica comparable y una conversión de penteno inferior al 50%. En cuanto a la pérdida de actividad con TOS, la muestra CP914C, con mayor número de centros ácidos Brønsted, presenta la mayor velocidad de desactivación, al igual que ocurría en el caso de las ZSM-5. La densidad de centros ácidos Brønsted afectará al número de reacciones consecutivas que tendrán lugar en el interior del canal, y por tanto al tamaño final del oligómero. Cuanto más pesado sea el producto de oligomerización, mayor será la restricción impuesta por los microporos para su desorción y su difusión hacia el exterior del cristal. Llama la atención que en el caso de las ferrieritas, la muestra más estable frente a la desactivación, CP914, no sólo es la que presenta menor número de centros,

sino también la de mayor tamaño de cristal. Este comportamiento, contrario a lo observado al comparar las dos zeolitas ZSM-5, sólo se puede explicar en función de la estructura microporosa de las ferrieritas. La estructura FER posee dos sistemas de canales rectos de 10MR y 8MR intersectados perpendicularmente. Debido a las dimensiones de los canales de 8MR, las moléculas de olefina no podrán acceder ni difundir por el interior de los mismos, comportándose el catalizador como una zeolita monodireccional de poro medio. Además, los canales de 10MR de la ferrierita son ligeramente más pequeños que los de la ZSM-5 y presentan una sección más elíptica que los de la ZSM-5, y por tanto, un diámetro de paso inferior [33]. Por lo tanto, el comportamiento catalítico observado podría ser debido a la existencia de mayores limitaciones difusionales a través de los canales y/o bien a que el bloqueo de los canales unidireccionales provocaría la inaccesibilidad y por tanto la anulación efectiva de los mismos, con la consecuente desactivación del catalizador. En este caso, en el que las moléculas sólo pueden difundir por el interior de canales unidireccionales, el factor dominante pasa a ser la densidad de centros activos, y la influencia del tamaño de cristal pasa a un segundo plano.

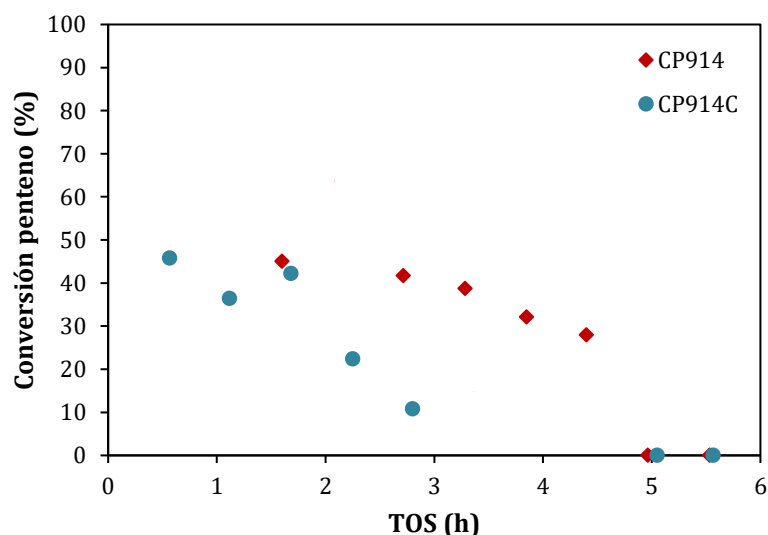


Figura 3.8. Conversión de penteno en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores CP914 y CP914C, a 400°C, 40 bar y $\tau=0,13$ h

En la Figura 3.9 se muestra la distribución de productos en fracciones de gasolina, diésel y pesados presentes en los líquidos recogidos a las 3 y 6 horas de reacción para las reacciones llevadas a cabo en presencia de los catalizadores CP914 y CP914C. Se puede observar como a las 3 horas de reacción ambas zeolitas presentan una selectividad a gasolina próxima al 80%, valor que se mantiene a tiempos más largos en el caso de la zeolita CP914, la única que presenta actividad a valores de TOS superiores a 3 h.

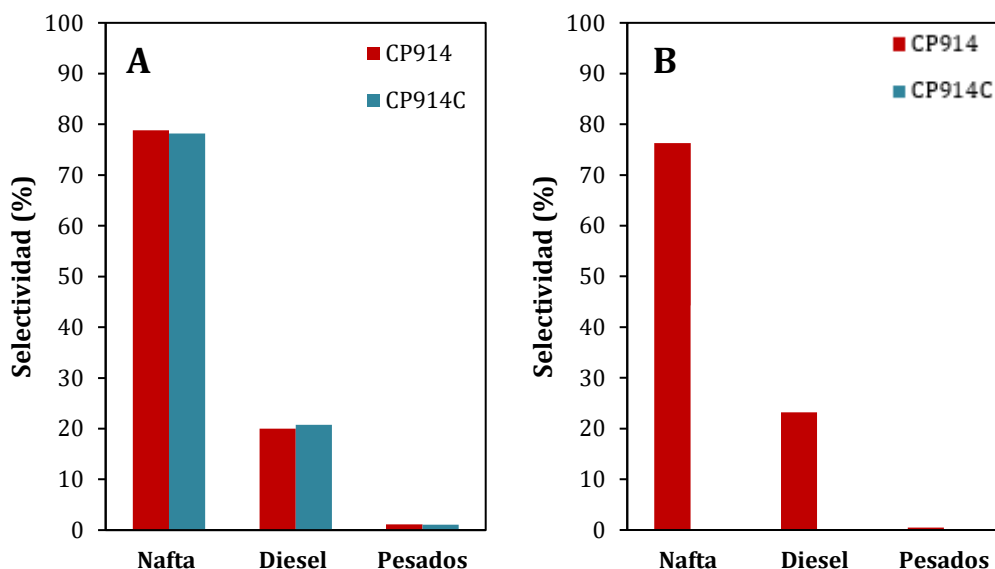


Figura 3.9. Selectividad a las distintas fracciones presentes en los líquidos para un tiempo en corriente (TOS) de 0-3 h (A) y de 3-6 h (B) para los catalizadores CP914 y CP914C

Por tanto, en vista de los datos obtenidos al comparar las zeolitas de estructura MFI con las de estructura FER se observa claramente que la zeolita ZSM-5 tienen mayor actividad y estabilidad catalítica que la ferrierita. Este comportamiento se debe principalmente a las propiedades topológicas de las zeolitas comparadas. La presencia de dos sistemas de canales bidireccionales de 10 miembros interconectados en zeolitas ZSM-5 facilita la difusión de los oligómeros hacia el exterior de los cristales, especialmente cuando se disminuye el tamaño de cristal. Sin embargo, la ferrierita, a pesar de ser bidireccional se comporta como una zeolita monodireccional para la reacción

de oligomerización, puesto que los canales de 8MR no participan en el proceso debido a su pequeño diámetro. Por otra parte, la menor actividad inicial registrada para las FER en comparación con las ZSM-5 se podría atribuir a la menor densidad de centros ácidos y a la mayor fortaleza de los mismos en el caso de la ferrierita. La mayor selectividad hacia la fracción de gasolina en los líquidos obtenidos con la ferrierita es una prueba más de las limitaciones estéricas impuestas por la estructura de esta zeolita, pues la mayor parte de los productos detectados en la mezcla final de producto son dímeros, y la formación de trímeros está más restringida que en la ZSM-5.

4.3. Conclusiones

Se han estudiado una serie de zeolitas de poro medio (ZSM-5 y ferrierita) con diferente topología y dimensiones de los canales, con la finalidad de evaluar el impacto de la estructura en el comportamiento catalítico durante el proceso de oligomerización de olefinas, concretamente de pentenos. Además, se ha investigado la influencia tanto del tamaño de cristal como de la densidad de centros ácidos en el proceso mencionado. De los resultados obtenidos se concluye que el comportamiento catalítico de la zeolita está principalmente influenciado por su topología. Las zeolitas FER presentan una actividad inicial menor en comparación a la obtenida para las zeolitas ZSM-5. Esta menor actividad intrínseca podría estar asociada a la menor densidad de centros ácidos y a la mayor fortaleza de los mismos en las zeolitas FER en comparación con los de las zeolitas ZSM-5, pero también al hecho de que sólo los canales de 10MR participarán en la reacción de oligomerización de pentenos. Por otra parte, comparando zeolitas con la misma estructura, se observa que en los dos casos, FER y MFI, un exceso de centros activos supone una desactivación más rápida con el tiempo de reacción. El efecto del tamaño de cristal, sin embargo, es diferente según la topología. En la zeolita bidireccional ZSM-5, la disminución del tamaño de cristal supone una estabilización de la zeolita frente a la desactivación con TOS. Sin embargo, en el caso de la ferrierita, con estructura monodireccional de

poro medio a efectos del proceso, el menor tamaño de cristal no consigue compensar la mayor desactivación debido al mayor número de centros.

En cuanto a la selectividad en los productos líquidos, todos los catalizadores estudiados presentan mayor selectividad hacia la fracción de gasolina y menor hacia diésel, y este fenómeno es más acusado en el caso de las ferrieritas.

Como conclusión general, se puede resaltar que las diferencias en el comportamiento catalítico están directamente relacionadas con la estructura de las zeolitas estudiadas. Existen otros factores, como el tamaño de cristal y la densidad de centros ácidos, que repercuten en la actividad inicial y en el tiempo de vida del catalizador, pero su influencia será mayor o menor dependiendo de la topología del material. Para poder evaluar de forma aislada la influencia de la estructura microporosa en este proceso sería necesario comparar dos zeolitas ZSM-5 y ferrierita con tamaño de cristal y densidad de centros ácidos similares.

REFERENCIAS

1. Festel, G., et al., *Modelling production cost scenarios for biofuels and fossil fuels in Europe*. Journal of Cleaner Production, 2014. **66**: p. 242-253.
2. Muraza, O., *Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(3): p. 781-789.
3. Bellussi, G., et al., *Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **164**: p. 127-134.
4. de Klerk, A., *Oligomerization*, in *Fischer-Tropsch Refining*. 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 369-391.
5. Hommeltoft, S.I., *Isobutane alkylation: Recent developments and future perspectives*. Applied Catalysis A: General, 2001. **221**(1-2): p. 421-428.
6. Olsen, T., *An Oil Refinery Walk-Through*. Chemical Engineering Journal, 2014.
7. Forestière, A., H. Olivier-Bourbigou, and L. Saussine, *Oligomerization of Monoolefins by Homogeneous Catalysts*. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 2009. **64**(6): p. 649-667.
8. Coletto, I., et al., *Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts*. Catalysis Today, 2010. **149**(3-4): p. 275-280.
9. Calemma, V. and A. de Klerk, *Fischer-Tropsch Syncrude: To Refine or to Upgrade?*, in *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*. 2013. p. 281-309.
10. Schmidt, R., M.B. Welch, and B.B. Randolph, *Oligomerization of C5 Olefins in Light Catalytic Naphtha*. Energy & Fuels, 2008. **22**(2): p. 1148-1155.
11. Corma, A. and S. Iborra, *Oligomerization of Alkenes*, in *Catalysts for Fine Chemical Synthesis*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd. p. 125-140.

12. Breuil, P.-A.R., L. Magna, and H. Olivier-Bourbigou, *Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins : Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes*. *Catalysis Letters*, 2015. **145**(1): p. 173-192.
13. Heveling, J., C.P. Nicolaides, and 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(2): p. 126-127.
14. Heveling, J., C.P. Nicolaides, and M.S. Scurrrell, *Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerisation of ethylene*. *Applied Catalysis A: General*, 1998. **173**(1): p. 1-9.
15. Heveling, J., A. van der Beek, and M. de Pender, *Oligomerization of ethene over nickel-exchanged zeolite γ into a diesel-range product*. *Applied Catalysis*, 1988. **42**(2): p. 325-336.
16. Martínez, C., E.J. Dorskocil, and A. Corma, *Improved THETA-1 for Light Olefins Oligomerization to Diesel: Influence of Textural and Acidic Properties*. *Topics in Catalysis*, 2014. **57**(6): p. 668-682.
17. Martínez, A., et al., *New bifunctional Ni-H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. **467**: p. 509-518.
18. Heveling, J., C.P. Nicolaides, and M.S. Scurrrell, *True Nickel-Catalyzed Oligomerization versus Hetero-Oligomerization: Development of Indicators for Determining the Mode of Oligomerization as a Function of Reaction Temperature*. *Catalysis Letters*, 2004. **95**(1): p. 87-91.
19. Finiels, A., F. Fajula, and V. Hulea, *Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization - a review*. *Catalysis Science & Technology*, 2014. **4**(8): p. 2412-2426.
20. Egloff, G., *POLYMER GASOLINE*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936. **28**(12): p. 1461-1467.
21. Coetzee, J.H., et al., *An improved solid phosphoric acid catalyst for alkene oligomerization in a Fischer-Tropsch refinery*. *Applied Catalysis A: General*, 2006. **308**: p. 204-209.

22. de Klerk, A., *Distillate Production by Oligomerization of Fischer–Tropsch Olefins over Solid Phosphoric Acid*. Energy & Fuels, 2006. **20**(2): p. 439-445.
23. Cheng, J.C., et al., *Lightly branched higher olefin oligomerization with surface modified zeolite catalyst*. 2010, Google Patents.
24. Martens, J.A., et al., *Tailored Alkene Oligomerization with H-ZSM-57 Zeolite*. Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**(23): p. 4376-4379.
25. Catani, R., et al., *Mesoporous catalysts for the synthesis of clean diesel fuels by oligomerisation of olefins*. Catalysis Today, 2002. **75**(1–4): p. 125-131.
26. Van Grieken, R., et al., *Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites*. Applied Catalysis A: General, 2006. **305**(2): p. 176-188.
27. Kriván, E., I. Valkai, and J. Hancsók, *Investigation of Production of Motor Fuel Components on Heterogeneous Catalyst with Oligomerization*. Topics in Catalysis, 2013. **56**(9): p. 831-838.
28. Antunes, B.M., et al., *Alkenes oligomerization with resin catalysts*. Fuel Processing Technology, 2015. **138**: p. 86-99.
29. A. De Klerk, E.F., *Chapter 5 Catalysis in the Upgrading of Fischer-Tropsch Syncrude*, in *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*. 2010, The Royal Society of Chemistry. p. 40-164.
30. Zhang, J., et al., *Preferential oligomerization of isobutene in mixtures of isobutene and 1-butene over 12-tungstosilicic acid supported on silica*. Applied Catalysis A: General, 2009. **353**(1): p. 68-73.
31. Barthomeuf, D. and R. Beaumont, *X, Y, aluminum-deficient, and ultrastable faujasite-type zeolites*. Journal of Catalysis, 1973. **30**(2): p. 288-297.
32. Freude, D., et al., *¹H MAS NMR studies on the acidity of zeolites*. Chemical Physics Letters, 1986. **128**(1): p. 62-66.
33. <http://www.iza-structure.org/databases/>.

34. Popov, A.G., et al., *A ZSM-5 zeolite-based catalyst for oligomerization of the butane-butylene fraction*. *Petroleum Chemistry*, 2016. **56**(3): p. 237-243.
35. Wulfers, M.J. and R.F. Lobo, *Assessment of mass transfer limitations in oligomerization of butene at high pressure on H-beta*. *Applied Catalysis A: General*, 2015. **505**: p. 394-401.
36. Datema, K.P., et al., *In-situ¹³C magic-angle-spinning NMR measurements of the conversion of ethene to aliphatic hydrocarbons over structurally different zeolites*. *Catalysis Letters*, 1991. **11**(3): p. 267-276.
37. Quann, R.J., et al., *Chemistry of olefin oligomerization over ZSM-5 catalyst*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988. **27**(4): p. 565-570.
38. Coelho, A., et al., *1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 – Effect of reaction conditions*. *Fuel*, 2013. **111**: p. 449-460.
39. Popov, A.G., V.S. Pavlov, and I.I. Ivanova, *Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2016. **335**: p. 155-164.
40. Corma, A., C. Martínez, and E. Dorskocil, *Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for oligomerization to high-quality liquid fuels*. *Journal of Catalysis*, 2013. **300**: p. 183-196.
41. Martens, L.R., J.P. Verduijn, and G.M. Mathys, *The development of an environmental friendly catalytic system for the conversion of olefins*. *Catalysis Today*, 1997. **36**(4): p. 451-460.
42. O'Connor, C.T., R.E. Fasol, and G.A. Foulds, *The oligomerization of C₄-alkenes with calcined NaHY-zeolites*. *Fuel Processing Technology*, 1986. **13**(1): p. 41-51.
43. Occelli, M.L., J.T. Hsu, and L.G. Galaya, *Propylene oligomerization over molecular sieves*. *Journal of Molecular Catalysis*, 1985. **32**(3): p. 377-390.
44. Yoon, J.W., et al., *Oligomerization of isobutene over dealuminated Y zeolite catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2008. **337**(1): p. 73-77.

45. Yoon, J.-W., S.-H. Jhung, and J.-S. Chang, *Trimerization of isobutene over solid acid catalysts: comparison between cation-exchange resin and zeolite catalysts*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2008. **29**(2): p. 339-341.
46. Degnan, T.F., *Applications of zeolites in petroleum refining*. Topics in Catalysis, 2000. **13**(4): p. 349-356.
47. International, Z., www.zeolyst.com.
48. TRICAT Catalysts Technologies, www.tricatgroup.com.
49. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
50. Harkins, W.D. and G. Jura, *Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid*. Journal of the American Chemical Society, 1944. **66**(8): p. 1366-1373.
51. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
52. Emeis, C.A., *Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts*. Journal of Catalysis, 1993. **141**(2): p. 347-354.