



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DE CATALIZADORES
BASADOS EN ZEOLITAS HZSM-5
SOMETIDAS A TRATAMIENTO IN
SITU CON VAPOR DE AGUA PARA
LA TRANSFORMACIÓN DE
1-BUTENO A PROPILENO

Alumno/a *Ceballos Ouro, Gontzal*

Fecha *Septiembre 2014*

Director/a

*Dra. Eva Epelde Bejarano
Dr. Pedro Castaño Sanchez*

Curso Académico

2013/14

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVO	7
3. EXPERIMENTAL.....	8
3.1. SINTESIS DE CATALIZADORES.....	8
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	9
3.2.1. Propiedades estructurales	9
3.2.2. Propiedades físicas	10
3.2.3. Propiedades ácidas	11
3.2.4. Análisis y naturaleza del coque.....	13
3.3. EQUIPO DE REACCIÓN y ANÁLISIS DE PRODUCTOS	14
3.4. INDICES DE REACCIÓN Y CONDICIONES DE OPERACIÓN	19
4. RESULTADOS.....	22
4.1. Caracterización de los catalizadores.....	22
4.1.1. Difracción de Rayos X	22
4.1.2. Espectroscopía RMN.....	23
4.1.3. Adsorción-desorción N ₂	26
4.1.4. Acidez total y distribución fuerza ácida.....	29
4.2. RESULTADOS DEL ESTUDIO CINÉTICO.....	33
4.2.1. Efecto de la relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃ de la zeolita HZSM-5	33
4.2.2. Efecto del tratamiento in situ con vapor sobre el comportamiento cinético de la zeolita HZMS-5	37
5. CONCLUSIONES	43
Sobre el método de preparación de los catalizadores	43

Sobre la caracterización de los catalizadores	43
Sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores	43
6. NOMENCLATURA	45
7. BIBLIOGRAFÍA	47

1. INTRODUCCIÓN

El propileno es un monómero muy versátil y es la materia prima para una amplia gama de polímeros, intermedios y productos químicos. Esta versatilidad se debe a su estructura química: al igual que el etileno, el propileno contiene un doble enlace carbono-carbono, pero a diferencia de éste, el propileno contiene también un grupo metil-álifico (un grupo metilo adyacente a un doble enlace), otorgando a los químicos, diseñadores catalíticos e ingenieros dos distintas alternativas para llevar a cabo las transformaciones químicas, por lo que son más numerosos los derivados del propileno que del etileno (Plotkin, 2005). En la Figura 1 se representa la distribución de la demanda de etileno y la del propileno, en función de sus productos derivados de mayor interés. Las producciones de polietileno (59 %) y de polipropileno (62 %) son las responsables de las crecientes demandas de etileno y propileno, respectivamente. El polipropileno es uno de los plásticos más vendidos en el mundo, con una demanda anual en torno a $50 \cdot 10^6$ t en 2010 (Nexant, 2012). El incremento de su consumo anual ha sido próximo al 10 % en peso durante las últimas décadas, debido a varios factores: (i) baja densidad; (ii) alta dureza y resistencia a la abrasión; (iii) alta rigidez; (iv) buena resistencia al calor; (v) excelente resistencia química, y; (vi) versatilidad. Debido a la óptima relación entre sus propiedades y su precio, el polipropileno ha sustituido a materiales como el vidrio, la madera o los metales, así como a polímeros de uso general (ABS, PVC).

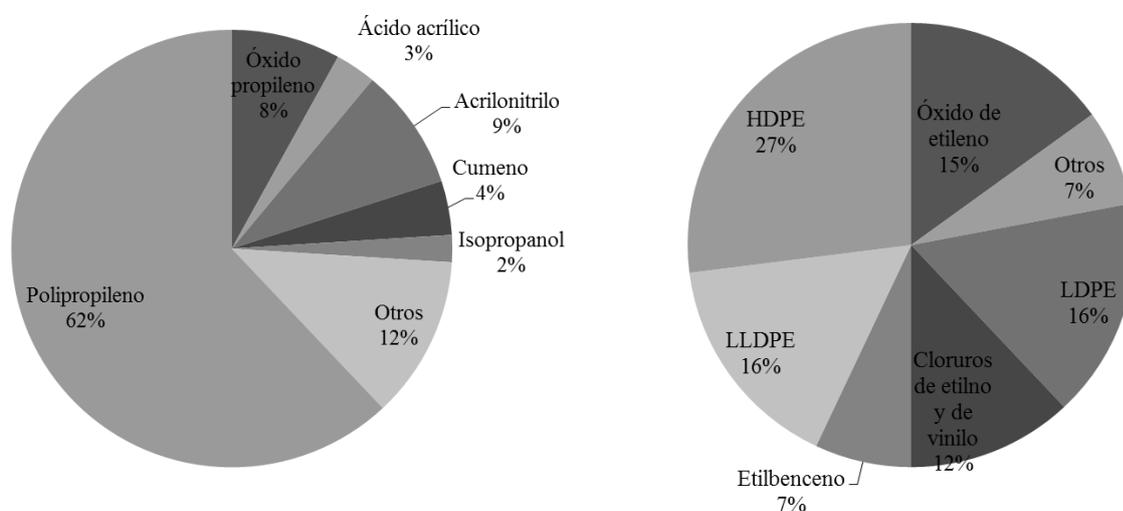


Figura 1. Distribución demanda de propileno y etileno, respectivamente (Nexant, 2012).

La demanda del etileno supera a la del propileno en todos los continentes, menos en Europa. Ahora bien, por encima del 2015 el crecimiento anual de la demanda del etileno se estima en 3,8 %, mientras que la previsión para el propileno es de 2,9 % hasta $132 \cdot 10^6$ t para el año 2025 (Nexant, 2012).

Actualmente, la producción de olefinas ligeras se basa en las unidades de craqueo térmico con vapor, de craqueo catalítico en lecho fluidizado (de sus siglas en inglés, FCC), en el proceso de transformación de metanol a olefinas (de sus siglas en inglés, MTO) y en unidades de deshidrogenación de parafinas (Ren y cols., 2008). El consumo energético global del proceso

del craqueo térmico con vapor (mayor fuente de producción de olefinas) supone alrededor del 40 % de la energía total consumida en la industria petroquímica, con una emisión de $250 \cdot 10^6$ t CO_2 en 2005 (Ren y cols., 2008). Además, en estos procesos la selectividad de propileno obtenida no es suficiente para satisfacer su creciente demanda, por lo que la producción de propileno necesita el desarrollo de una propuesta que se denomina “On Purpose Propylene” (de sus siglas en inglés, OPP) (Plotkin, 2005), la cual se basa en mejorar el rendimiento de propileno en las tecnologías ya existentes y en la implantación de otras complementarias entre las que se incluyen: (i) la metátesis de olefinas (butenos y etileno) (Mazoyer y cols., 2013); (ii) el craqueo catalítico de olefinas superiores (Tsunoda y Sekiguchi, 2008); (iii) procesos que utilizan el gas natural o el carbón como materia prima, vía metanol (de sus siglas en inglés, MTP) (Firoozi y cols., 2009) o dimetil éter (de sus siglas en inglés, DTP); (iv) transformación catalítica de parafinas (Corma y cols., 2012) y (v) la interconversión de olefinas ligeras (Epelde y cols., 2014a). Además, existe un creciente interés en la producción de “propileno verde” a partir de materias primas derivadas de la biomasa incluyendo el bioetanol (Menon y Rao, 2012), bio-oil (Gayubo y cols., 2009) y aceites vegetales (Botas y cols., 2012).

En la Figura 2 se muestra un esquema de las tecnologías para la obtención de etileno y propileno donde se establecen rutas para su producción a partir de la intensificación de la valorización del petróleo y la valorización de fuentes alternativas al petróleo (carbón, gas natural, biomasa, residuos de la sociedad de consumo y la valorización del C del CO_2).

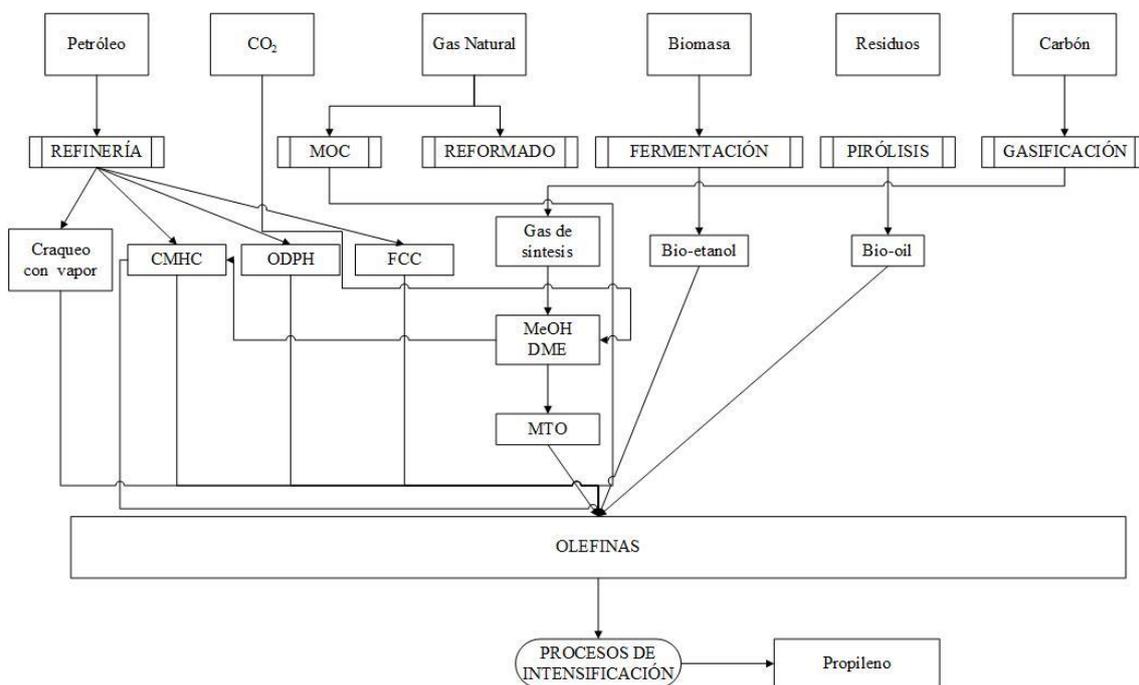


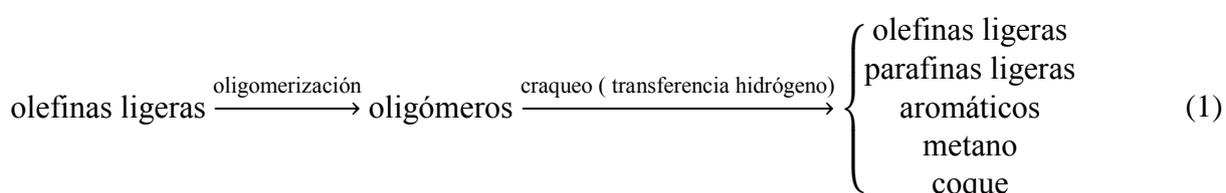
Figura 2. Procesos para la obtención de olefinas a partir de distintas fuentes fósiles y renovables.

Es importante destacar que la demanda de cada olefina ligera individual sufre importantes cambios, condicionados por su interés como materia prima, y que actualmente hay un déficit en la producción de propileno, lo que ha impulsado el objetivo de su obtención selectiva en los diferentes procesos mencionados. Además, se espera que el mercado de etileno pueda

abastecerse a partir del craqueo con vapor alimentando etano obtenido por extracción del gas natural de las pizarras bituminosas (Mazoyer y cols., 2013), donde el etileno será el producto mayoritario obteniéndose una baja selectividad de propileno. En este escenario, la interconversión de olefinas ligeras se presenta como una alternativa interesante para ajustar su producción a los requerimientos y precios del mercado.

La demanda de butenos es menor que la de etileno y propileno debido al descenso en la producción de metil-terc-butil éter (de sus siglas en inglés, MtBE) como aditivo para la gasolina. Además, forma parte de la alimentación en los procesos de craqueo de olefinas superiores (de sus siglas en inglés, OCP) y su formación es esencial en la transformación de bio-butanol (obtenido desde biomasa por fermentación aceto-butílica, ABE).

La transformación de olefinas ligeras sobre zeolitas transcurre mediante el mecanismo carbocatiónico de oligomerización-craqueo (Ecuación 1) de estas olefinas (Kissin y cols., 2011). Este mecanismo ha sido muy estudiado desde la implantación por Mobil Research and Development Corporation del proceso “Mobil olefin to gasoline and distillate” (de sus siglas en inglés, MOGD) sobre zeolita HZSM-5, el cual se realiza en condiciones de baja temperatura en las que la etapa predominante es la oligomerización, con objeto de obtener destilados medios para ser incorporados en el pool de diésel (Coelho y cols., 2013). Ahora bien, para la interconversión de olefinas ligeras es necesario trabajar por encima de 300 °C, para la que la etapa principal sea el craqueo de los oligómeros (con mayor energía de activación que su formación) y son importantes las reacciones secundarias de aromatización y transferencia de hidrógeno (Lin y cols., 2014).



Diferentes estudios en bibliografía utilizan un amplio abanico de catalizadores con diferente selectividad de forma para la transformación de olefinas ligeras C₂-C₄ incluyendo los siguientes (Zhu y cols., 2005): anillos de 12 miembros (HY, H β , MCM-22), de 10 miembros (HZSM-5, HZSM-23, HZSM-22, HZSM-35), y de 8 miembros (HSAPO-18 y HSAPO-34).

De entre todos ellos, la zeolita HZSM-5 (con severidad de forma media) es considerada la más adecuada para la obtención selectiva de olefinas ligeras debido a su estructura porosa tridimensional (topología MFI, Figura 3) configurada por anillos de cinco tetraedros, que forman una serie de canales elípticos (microporosos) de dos tipos, que se cruzan perpendicularmente (Figura 3a-b). Estos canales son, unos rectos (0,53 × 0,56 nm) y otros en zig-zag (0,51 × 0,55 nm), tal como se ve en la Figura 3c-d, y son aberturas del anillo de 10 unidades tetraédricas y sin cajas en las intersecciones de los microporos (Figura 3e). Este tipo de estructura le aporta a la zeolita una moderada fuerza de los centros ácidos, lo que contribuye a minimizar las reacciones secundarias de aromatización y transferencia de hidrógeno, así como la desactivación por formación de coque (Guisnet y cols., 2009).

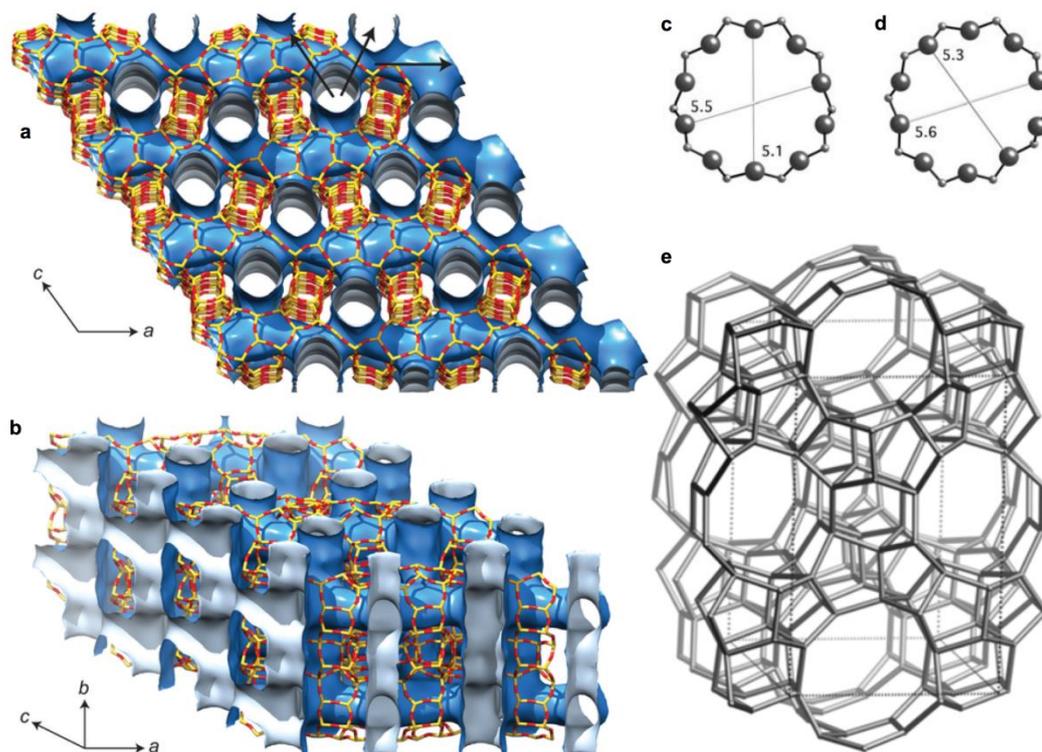


Figura 3. Estructura de la zeolita HZSM-5: (a-b) sistema de conexiones de microporos en dos direcciones espaciales, (c-d) dimensiones de los poros y (e) estructura tridimensional sin diferenciar Si de Al.

Además, la zeolita HZSM-5 ofrece grandes posibilidades de modificación de sus propiedades (severidad de la selectividad de forma y acidez) para mejorar sus prestaciones (actividad, selectividad, estabilidad) en la obtención de olefinas ligeras, para lo que se requiere potenciar las etapas de formación de las olefinas ligeras y atenuar las etapas de transformación de estas en subproductos gaseosos (parafinas, aromáticos, olefinas superiores) y en coque. A continuación se nombran algunas de las iniciativas para la mejora de la zeolita HZSM-5, atendiendo al objetivo prioritario de modificar la estructura de los poros, el tamaño de cristal y la acidez, aunque hay que remarcar que la variación de una de estas propiedades produce cambios en las otras también.

La modificación de la estructura de la zeolita HZSM-5 recibe menos atención que la adecuación de su acidez debido a la mayor dificultad de sus técnicas, además de ser poco reproducibles, y de la medida porosa resultante. La modificación de la zeolita para generar una estructura de poros ordenada para diferentes funciones complementarias (estructura jerarquizada), permite que los microporos cumplan su función catalítica, evitando las limitaciones difusionales y el bloqueo por coque. Esto se debe a que la difusión es favorecida por los mesoporos, en los que se deposita en coque preferentemente, y por los macroporos, que facilitan el acceso y reacción inicial de compuestos de elevado peso molecular. Tzoulaki y cols. (2012) han comprobado que la creación de la estructura microporosa de la zeolita HZSM-5, mediante desilicación, desaluminación o con nanopartículas de carbón como template, no afecta significativamente a los centros ácidos y que su efecto en el comportamiento cinético es consecuencia de los cambios en la estructura porosa.

La modificación de las condiciones de síntesis permite disminuir el tamaño de partícula de la zeolita HZSM-5, desde el correspondiente tamaño de micropartículas 1-5 μm hasta nanopartículas de 0,1-0,2 μm . Esta disminución de tamaño de partícula, permite aumentar la selectividad de propileno en la transformación del metanol y además, disminuir la deposición de coque (Firoozi y cols., 2009), ya que al disminuir el tiempo de residencia de las olefinas en el interior de los canales cristalinos de la zeolita, se limitan las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno, y por lo tanto la formación de aromáticos y parafinas, como el crecimiento de formadores de coque.

La acidez y densidad de centros activos en la zeolita HZSM-5 son fuertemente dependientes de su relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Jung y cols., 2004), cuyo aumento tiene una notable incidencia en el aumento de la estabilidad hidrotérmica de la zeolita (Wan y cols., 2008). La fuerza ácida de los centros también depende pero en menor medida, de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esta importancia de relación permite una gran versatilidad en la síntesis, dado que puede adoptar valores entre 10 e ∞ . La actividad de la zeolita HZSM-5 disminuye al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, aunque a su vez, aumenta la selectividad de las olefinas (productos primarios o intermedios) en los procesos de obtención de olefinas.

Para disminuir la fuerza ácida y la densidad de los centros es conveniente utilizar una zeolita con elevada relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo que también favorece la estabilidad hidrotérmica (Benito y cols., 1996; Jung y cols., 2004). Para este objetivo de controlar la acidez se han estudiado diferentes tratamientos: (i) el control de la temperatura de calcinación (Benito y cols., 1996); (ii) el dopaje con diferentes elementos, como metales alcalinos y alcalinotérreos, P, B, tierras raras, o W. Para mejorar las propiedades de la zeolita HZSM-5 también se ha combinado con otros componentes: (i) mediante la aglomeración con un binder (Aguayo y cols., 2005); (ii) constituyendo catalizadores híbridos preparados por mezcla física o recristalización sucesiva, con otros catalizadores ácidos como el HSAPO-34 (Chae y cols., 2010). Cabe señalar que la mayoría de estos métodos de modificación de la zeolita HZSM-5 tienen un notable efecto sobre su comportamiento cinético, lo que pone de manifiesto la versatilidad de esta zeolita para controlar su comportamiento cinético.

Tal y como se ha comentado, las propiedades ácidas y la actividad catalítica de las zeolitas están estrechamente relacionadas con la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Es por ello de vital importancia ajustar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante síntesis in situ o mediante post-tratamientos de desaluminización. Sin embargo, algunas zeolitas tales como la faujasita no pueden ser sintetizadas directamente con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superiores a 2,5, no al menos de una manera económicamente viable debido a los elevados tiempos de cristalización requeridos. Los métodos de desaluminización post-síntesis propuestos incluyen, tratamiento con SiCl_4 , reacción con agentes quelantes tales como el EDTA y el ácido oxálico, tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, filtrado con HCl, steaming o tratamiento con vapor de agua y calcinación (Kumar y cols., 2000). Varios autores optan por el método de desaluminización por intercambio iónico de la zeolita original con soluciones acuosas de NaNO_3 con diferentes concentraciones, NaOH y Na_2CO_3 . Estos estudios demuestran que mediante el tratamiento con sodio se consigue eliminar centros Si-OH y que a su vez se forman mesoporos en la zeolita mejorando su actividad catalítica (Lin y cols., 2009).

En el método tradicional de desaluminización, necesariamente hay que introducir vapor en el sistema. Para controlar el grado de desaluminización, se debe prestar especial atención a la presión de vapor, la temperatura de tratamiento y el tiempo, de tal forma que el número de centros ácidos Brönsted decrecen con el aumento del tiempo de tratamiento. En la desaluminización tradicional con vapor, éste es introducido en el sistema. Es por ello, que el método es complicado y consume bastante tiempo. Para reducir estos inconvenientes, Jin y cols. (2010) proponen un método mejorado de desaluminización denominado “desaluminización seca con vapor” (de sus siglas en inglés, DSD) para eliminar la estructura Al (FAI) utilizando el propio agua adsorbida en la zeolita sin necesidad de ningún tipo de pretratamiento, ni añadir agua adicional o extraer agua de la propia zeolita. El grado de desaluminización puede ajustarse cambiando la temperatura de tratamiento o la cantidad de agua adsorbida en la zeolita o cambiando el caudal de N₂ durante la etapa de calentamiento. Debido a la moderada temperatura empleada y al no adicionar vapor en exceso, este método DSD puede utilizarse para cambiar la acidez de otras zeolitas especialmente aquellas con poca estabilidad hidrotérmica. Jin y cols. (2010) verificaron esta idea aplicando el método a zeolitas HY y H β . Sin embargo son escasos los estudios de este tratamiento in situ con vapor sobre zeolitas HZSM-5 en la interconversión de olefinas ligeras.

2. OBJETIVO

En este trabajo se estudia la transformación catalítica de 1-buteno con objeto de intensificar la producción de propileno. El objetivo es analizar el efecto del tratamiento de desaluminización in situ con vapor sobre zeolitas HZSM-5 de diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (30, 80 y 280) y analizar el efecto de la temperatura de desaluminización (300-500 °C) sobre las propiedades físico-químicas del catalizador y sobre su comportamiento catalítico en la transformación de 1-buteno con objeto de intensificar la producción de propileno. Para ello, se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- Preparación de catalizadores basados en zeolita HZSM-5 con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y sus modificaciones mediante tratamiento in situ con vapor.
- Caracterización de los catalizadores determinando sus propiedades estructurales, físico-químicas y ácidas.
- Estudio del comportamiento cinético de los catalizadores en el proceso de transformación catalítica de 1-buteno en base a los criterios de conversión, rendimiento y selectividad de propileno, estabilidad y desactivación por coque.

3. EXPERIMENTAL

3.1. SINTESIS DE CATALIZADORES

Se han obtenido zeolitas HZSM-5 de diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de zeolitas comerciales suministradas por Zeolyst International en forma amónica y con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 30 (CBV 3024E), 80 (CBV 8014) y 280 (CBV 28014). Las formas ácidas de las zeolitas (denominadas HZ-X, donde X indica la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) se han obtenido mediante calcinación de las zeolitas amónicas, a 575 °C durante 2 h siguiendo una secuencia de calentamiento para generar una buena relación de centros Brönsted y Lewis (Benito y cols., 1996). La elevada temperatura de calcinación permite obtener la zeolita en fase ácida y garantiza una mayor estabilidad del catalizador por la controlada deshidroxilación, con pérdida de una fracción de centros Brönsted, fuertemente ácidos y posiblemente inestables hidrotérmicamente.

Para el tratamiento in situ con vapor, se evapora el agua contenido en la estructura, sin necesidad de introducir vapor adicional (Jin y cols., 2010). Para ello se coloca una cantidad de zeolita HZSM-5 en un reactor de acero inoxidable de 10 mm de diámetro y 100 mm de longitud efectiva. El tratamiento térmico se basa en un calentamiento desde 25 °C hasta la temperatura prefijada (300-500 °C) con una rampa de temperatura de 1,5 °C min^{-1} , y se mantiene durante 10 h en reactor cerrado, tras lo cual se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Las principales ventajas del tratamiento in situ con vapor frente al tratamiento tradicional son que la muestra no requiere un pre-tratamiento, ni controlar la presión de vapor, ni la temperatura de tratamiento, ni el tiempo de operación. A las zeolitas modificadas por este tratamiento se las ha denominado HZ-X-STY, donde X indica la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Y indica la temperatura de tratamiento empleada.

Los catalizadores, que se han denominado como sus correspondientes fases activas, se obtienen mezclando cada fase activa (25 % en peso del catalizador final) con un aglomerante (bentonita Exaloid, 30 % en peso) y una carga inerte (alúmina Martinswek, 45 % en peso). El aglomerante y el inerte son materiales mesoporosos que mejoran la accesibilidad del reactante a la fase activa, reducen la desactivación por coque (la alúmina y la bentonita actúan como depósitos de coque), aumentan la resistencia mecánica y disminuyen la atrición para los reactores de lecho fluidizado. Además, se consiguen partículas de tamaño adecuado para el tipo de reactor. La matriz que forman la bentonita y la alúmina junto con la fase activa, favorece la disipación del calor en la regeneración por combustión del coque, aumentando la estabilidad hidrotérmica del catalizador (Aguayo y cols., 2005).

Las partículas finales del catalizador se han preparado por extrusión húmeda y se han tamizado hasta un diámetro de partícula entre el rango de 0,15-0,3 mm. El sólido se ha secado a 110 °C durante 24 h y se ha calcinado a 575 °C durante 2 h, condiciones que le otorgan una gran estabilidad hidrotérmica (requerida para su utilización en ciclos de reacción-regeneración).

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las técnicas empleadas para la caracterización de las fases activas y los catalizadores frescos son: (i) técnicas para la determinación de las propiedades estructurales (Difracción de Rayos X y RMN); (ii) técnicas para la determinación de las propiedades físicas (área superficial, distribución del volumen de poros y diámetro de poro); y (iii) técnicas para conocer las propiedades ácidas del catalizador (acidez total y distribución de fuerza ácida). Por último, se ha determinado el contenido y naturaleza del coque de los catalizadores desactivados mediante la técnica de oxidación a temperatura programada (de sus siglas en inglés, TPO).

3.2.1. Propiedades estructurales

3.2.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX es una técnica analítica que nos permite estudiar la estructura interna de los sólidos cristalinos. Aunque las aplicaciones de esta técnica son numerosas, la más extendida es la identificación de las fases cristalinas presentes en una muestra pulverizada. Este procedimiento se basa en el hecho de que, en función de su estructura interna y de los tipos de átomos que los componen, cada fase cristalina tiene un difractograma propio y característico.

Los experimentos de DRX se han llevado a cabo en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU. El equipo utilizado para el DRX ha sido un difractómetro PANalytical Xpert PRO, equipado con tubo de cobre CuK_α de 1,5418 Å, rendija programable de divergencia, goniómetro vertical theta-theta (geometría Bragg-Brentano), intercambiador automático de muestras, monocromador secundario de grafito y detector rápido en estado sólido PixCel (longitud activa en 2θ 3,347 °). La toma de datos ha sido realizada en modo continuo, de 6 a 60 °, paso de 0,026 ° en 2θ y tiempo de medida por paso de 600/255 s por canal empleando una rendija de divergencia fija de 1°.

Mediante el programa informático FULLPROF incluido en el software WinPLOTR, se ha realizado el afinamiento de los diagramas de difracción variando los parámetros de celda, el desplazamiento de la muestra respecto al origen, la relación entre gaussiana y lorentziana de la forma de los máximos, la evolución con 2θ de la anchura a media altura y la asimetría de los máximos de difracción. El afinamiento ha conducido a un buen ajuste entre los diagramas observados y calculados, obteniéndose unos factores de ajuste satisfactorios.

El cálculo del tamaño de cristal se ha determinado mediante la ecuación de Scherrer referida a la deconvolución de los picos de difracción observados entre 7-10 °:

$$d_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

donde d_c , es el tamaño de dominio coherente de difracción (en nm); k , es el factor de forma de Scherrer cuyo valor representa la esfericidad de las partículas (se ha tomado un valor de 0,9 para realizar los cálculos); λ , es la longitud de onda de la radiación utilizada (k_α media = 1,5418 Å); θ , es la posición de la reflexión a analizar; β , es la anchura a media altura del máximo de

difracción de la muestra, la cual debe corregirse teniendo en cuenta la contribución instrumental del equipo de medida ($0,08^\circ$).

En la Figura 4 se muestra como ejemplo el ajuste del diagrama de difracción de rayos X de la zeolita HZ-30 de referencia, así como la deconvolución de los picos iniciales observados entre $7-10^\circ$ para el cálculo del tamaño medio de cristal.

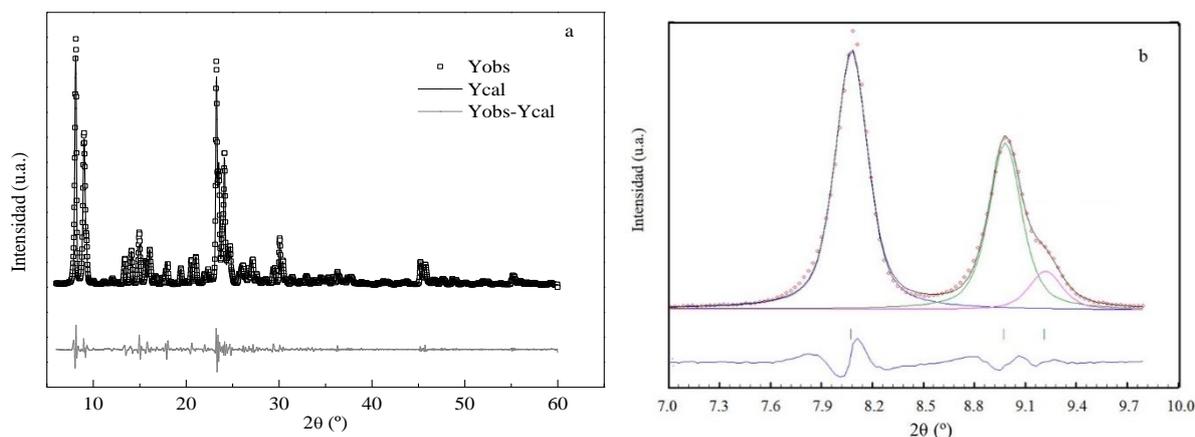


Figura 4. Perfiles DRX (a) y la deconvolución de los picos iniciales (b) para la zeolita HZ-30 de referencia.

3.2.1.2. Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN han sido realizados en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU, en un espectrómetro Bruker 400 WB PLUS (9,40T). Los espectros de ^{29}Si y ^{27}Al se llevaron a cabo en una sonda doble, de resonancia-MAS (MagicAngleSpinnig), en rotores 4 mm y las muestras se hicieron girar a 7000 Hz. Se utilizó la secuencia de pulsos standard de Bruker, a la frecuencia de 79,49 MHz, 161,99 MHz y 104,27 MHz, una anchura espectral de 55 KHz y un tiempo de espera de 5 s y de 1 s para el ^{27}Al . Todos los espectros se registraron a temperatura ambiente. Los desplazamientos químicos de ^{29}Si , y ^{27}Al están referenciados a tetrametilsilano (de sus siglas en inglés, TMS), una solución de H_3PO_4 al 85 % y de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, respectivamente.

3.2.2. Propiedades físicas

La adsorción-desorción de nitrógeno es la técnica más utilizada para la determinación de la superficie específica BET, volumen de micro-mesoporos, distribución del tamaño de poro y diámetro medio de poro.

El procedimiento experimental se ha llevado a cabo en el equipo Micromeritics ASAP 2010. Antes de la adsorción de N_2 , se ha realizado una desorción de posibles compuestos adsorbidos sobre la superficie de la muestra a estudiar, calentando ésta hasta 150°C por medio de una manta eléctrica y a vacío de $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg durante un tiempo mínimo de 8 h. A continuación, se realiza una adsorción-desorción de N_2 en múltiples etapas de equilibrio hasta saturar la muestra a -296°C , en el intervalo de presiones relativas de 0,01 a 1. La cantidad de muestra a utilizar debe ser tal que garantice al menos $5-10 \text{ m}^2$ de área específica para poder analizar un

análisis preciso, pero introduciendo al menos 100 mg de muestra (Webb y Orr, 1997). Cabe remarcar que durante la desgasificación se pierde aproximadamente un 20 % en peso.

La medida de la superficie específica (S_{BET}) se ha determinado de acuerdo a la ecuación de BET simplificada (Brunauer-Emmett-Teller) en el intervalo de presiones relativas comprendido entre 0,01 y 0,2. La superficie exterior (S_{ext}) y el volumen de microporos (V_{micro}) se han determinado mediante el método t , el cual se fundamenta en la ecuación de Harkins-Jura y se realiza por el ajuste de los valores experimentales en el intervalo del espesor estadístico t de 3 a 6,5 Å, seleccionando como isoterma de referencia la curva t universal. El volumen total de poros se determina a partir de la cantidad de adsorbato correspondiente al punto de inflexión de la meseta de alta presión ($P/P_0=0,98$). El volumen de mesoporos se calcula como la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporos determinados con el método t . La distribución del volumen de poros y el diámetro medio de poro se determinan por el método de BJH (Barrer-Joyner-Halenda).

3.2.3. Propiedades ácidas

La acidez total y la distribución de la fuerza ácida de las fases activas y de los catalizadores se han determinado mediante el seguimiento de la adsorción de terc-butilamina (de sus siglas en inglés, t -BA), por combinación de análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido, seguido de la desorción a temperatura programada de la base quimisorbida. El equipo utilizado ha sido un calorímetro Setaram TG-DSC 111 con una bomba de inyección Harvard acoplado a un espectrómetro de masas Thermostar de Balzers Instruments.

El procedimiento experimental comienza con un barrido de la muestra con un caudal de He de 160 ml min^{-1} a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min, para eliminar toda posible impureza. A continuación se lleva a cabo la saturación de la muestra a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante la inyección continua de t -BA ($150 \text{ } \mu\text{l min}^{-1}$) y posteriormente se realiza un barrido con un caudal de He de 20 ml min^{-1} a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar el adsorbato fisisorbido.

En la Figura 5 se muestra a modo de ejemplo el resultado del análisis termogravimétrico de adsorción-desorción de t -BA de la zeolita HZ-80. El análisis proporciona la evolución con el tiempo de: (i) la masa acumulada, (ii) la señal derivada de la masa (de sus siglas en inglés, DTG), y; (iii) el flujo de calor, obtenido a partir de la señal DTA, en la que se aprecia el pico exotérmico correspondiente a la etapa de adsorción, así como el pico endotérmico correspondiente a la desorción de la t -BA que había quedado fisisorbida en la muestra. La cantidad total de base retenida químicamente (la que permanece adsorbida tras la etapa de desorción física a $150 \text{ }^\circ\text{C}$) corresponde a la acidez total o cantidad de centros ácidos de la muestra, en este caso $0,32 \text{ mmol}_{t\text{-BA}} (\text{g}_{\text{zeolita}})^{-1}$.

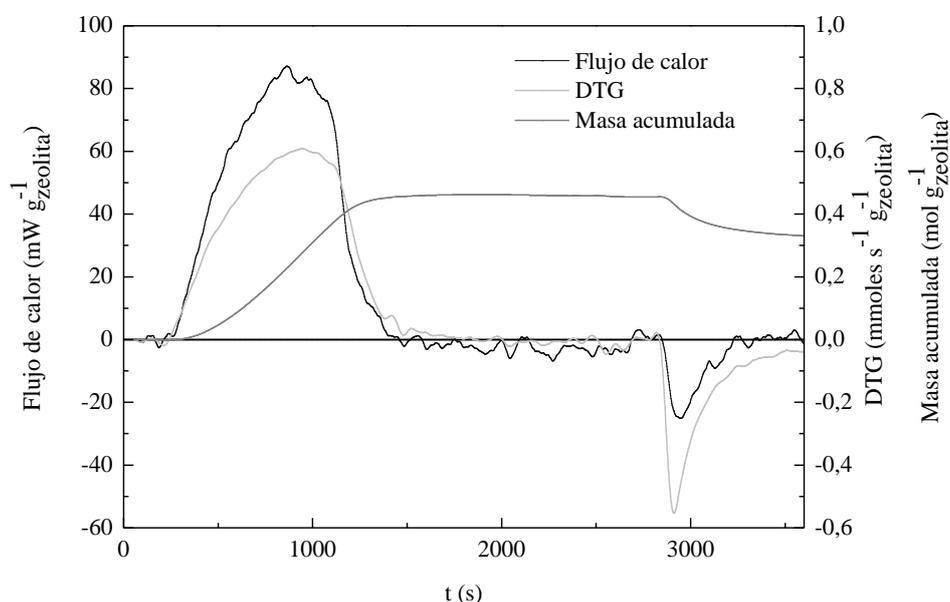


Figura 5. Análisis termogravimétrico de la adsorción-desorción de t-BA a 150 °C sobre la zeolita HZ-80.

Una vez que las muestras se han saturado con t-BA a 150 °C se procede a la desorción de la base mediante el calentamiento de las muestras a 5 °C min⁻¹ hasta 550 °C en corriente de He (20 ml min⁻¹), registrándose en el espectrómetro de masas en línea la intensidad de la señal correspondiente a la base utilizada. El área bajo la curva indica la cantidad total de base desorbida, que es proporcional a la acidez total (μmoles de base por gramo de zeolita), mientras que la temperatura de desorción indica la fuerza ácida de los centros activos. En la Figura 6 se muestra el seguimiento de las correspondientes señales espectroscópicas durante los ensayos de la desorción a temperatura programada (de sus siglas en inglés, TPD) para zeolitas HZSM-5 de diferente acidez (HZ-30 y HZ-280).

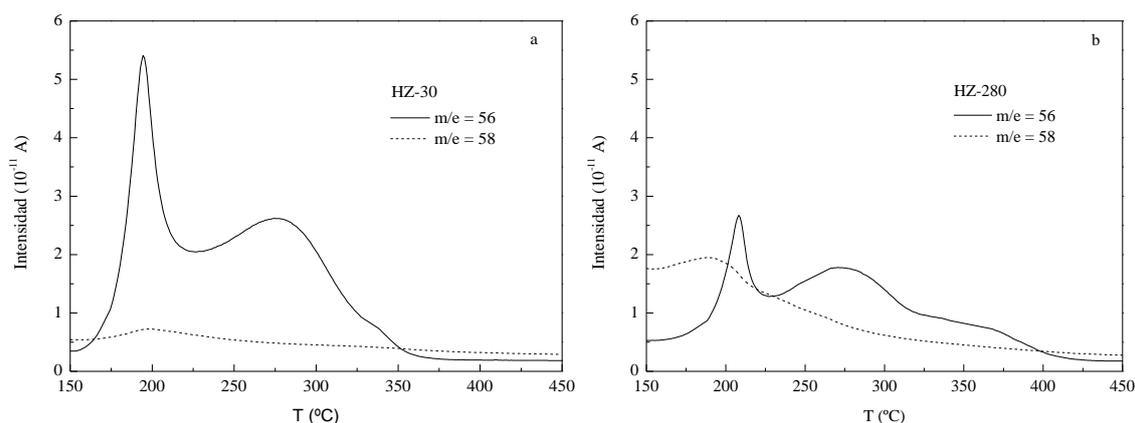


Figura 6. Seguimiento por espectrometría de masas de las señales de t-BA ($m/e = 56$) y buteno ($m/e = 58$) para la zeolita HZ-30 (a) y HZ-280 (b).

La TPD de las aminas se basa en la formación de iones de amonio alquilados que se descomponen en amoníaco y olefinas en un intervalo bien definido de temperatura a través de una reacción similar a la eliminación o degradación de Hofmann (Epelde y cols., 2014a). Por encima de 150 °C (y por tanto en el intervalo de temperatura de la TPD), la t-BA es craqueada en los centros ácidos liberando buteno, cuyo seguimiento mediante espectrometría de masas (señal para $m/e = 56$) permite identificar la presencia de centros con la acidez suficiente para ser activos en el craqueo de la t-BA. Además, como los centros más fuertemente ácidos son activos para el craqueo a menor temperatura, la temperatura del máximo de los picos en las curvas TPD del buteno formado es un índice de la fuerza ácida de los centros y cuanto menor es la temperatura del pico del TPD es mayor la fuerza ácida de los centros correspondientes, al contrario que en el análisis de los resultados del TPD de NH_3 . Por otro lado, la desorción de t-BA (señal para $m/e = 58$), corresponde a la desorción de la base fisisorbida en centros de acidez muy débil, inactivos en el craqueo de la t-BA y también previsiblemente en las reacciones implicadas en la transformación de 1-buteno. Además, con la utilización de t-BA se consigue una mayor sensibilidad que con el NH_3 habitualmente utilizado (Aguayo y cols., 2005) en la medida termogravimétrica de la base (dada su mayor masa molecular), lo que es conveniente para la determinación del calor diferencial de adsorción de la base, especialmente para catalizadores con moderada fuerza ácida, como algunos de los estudiados.

3.2.4. Análisis y naturaleza del coque

El contenido de coque depositado sobre los catalizadores desactivados tras las reacciones se ha determinado mediante TPO en la termobalanza TGA Q5000 de TA Instruments. El procedimiento de combustión del coque se inicia estabilizando la muestra a la temperatura de 250 °C en corriente de He y la combustión de coque se realiza con un caudal de 40 ml min^{-1} de mezcla oxidante (21 % en volumen de O_2 en He) siguiendo una rampa de calentamiento de 8 °C min^{-1} hasta 575 °C, temperatura que se mantiene hasta completa eliminación de coque. Los valores de temperatura, masa, diferencia de temperatura con la muestra de referencia y la derivada de la pérdida de masa son continuamente registrados.

3.3. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS

El equipo de reacción utilizado para el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores es un reactor de lecho fijo encamisado Microactivity-Reference de PID. Es un sistema diseñado para estudios cinéticos heterogéneos que permite trabajar desde presión atmosférica a 100 bar, desde temperatura ambiente a 800 °C y que opera tanto con alimentaciones líquidas como con gaseosas. La unidad dispone además de un sistema de seguridad ante un fallo en la corriente eléctrica y un sistema de alarmas de temperatura, presión, nivel y flujo.

En la Figura 7 se muestra un esquema del equipo de reacción empleado en la transformación catalítica de 1-buteno. Dispone del ya citado reactor de lecho fijo, que está conectado en línea a un micro-cromatógrafo de gases Agilent 3000, para el análisis en línea de los productos de reacción.

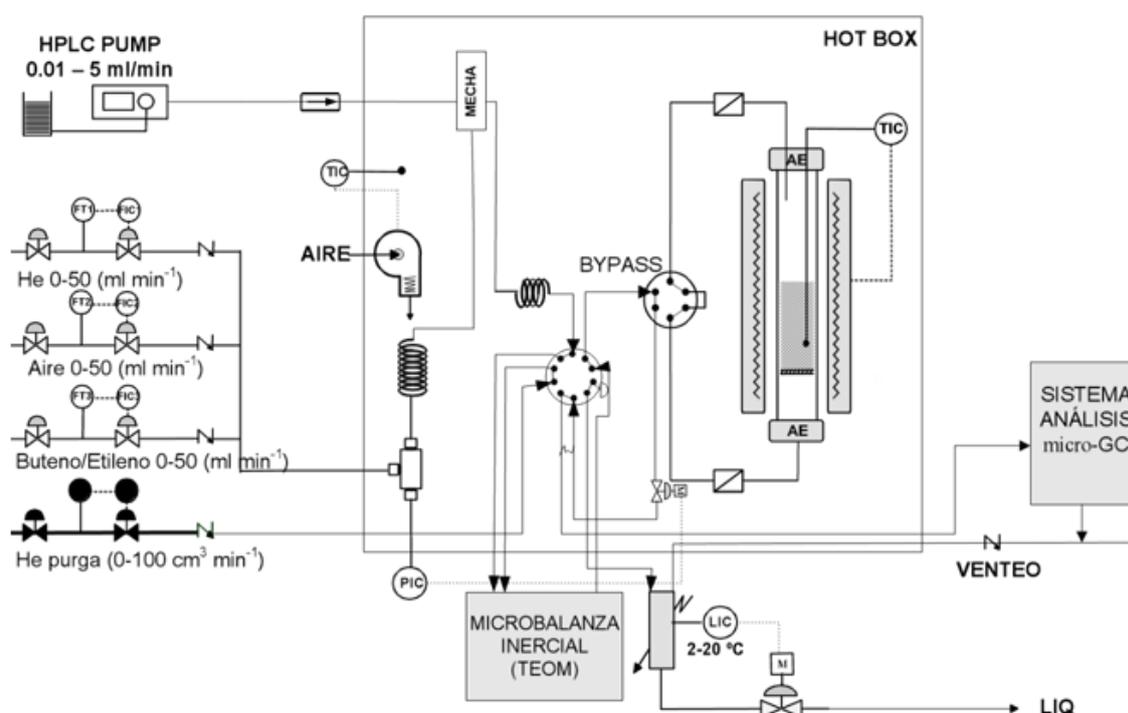


Figura 7. Equipo de reacción.

A la izquierda de la Figura 7 se indican las líneas de entrada de los diferentes gases: gas inerte (He), gas oxidante (aire), gas reactivo (1-buteno) y gas auxiliar (He). Los caudales de entrada se determinan con medidores máscicos tipo Bronkhorst High-Tech B.V. Series. Estos medidores son independientes de cambio de presión y temperatura, y se complementan con una válvula de control y un sistema de lectura para medir y controlar los flujos de gas desde 3 hasta 300 ml_{CN} min⁻¹. En los casos de alimentación líquida, ésta se bombea mediante una bomba de pistón Gilson 307 desde un depósito. Este sistema de bombeo permite trabajar con flujos de 0,025 hasta 5 ml min⁻¹. Los líquidos se introducen al sistema a través de una válvula antirretorno de bajo volumen muerto.

La alimentación y el gas auxiliar entran y se precalientan en un horno (hot box), el cual está provisto de un sistema de calefacción eléctrica por convección forzada que hace circular el aire

de su interior a través de una resistencia que lo calienta hasta una temperatura máxima de 180 °C con objeto de evitar posibles condensaciones en las líneas y elementos del sistema.

Bajo el flujo forzado del calefactor se encuentra situado el precalentador-evaporador de los líquidos, a temperaturas de 15 a 20 °C por encima del resto del sistema. Una vez se han precalentado los gases y se ha reducido la viscosidad de los líquidos, estas corrientes se unen y se dirigen hacia una válvula de 10 vías. Esta válvula permite, mediante actuación neumática remota, seleccionar el camino de la corriente entre dos posibles alternativas: bien hacia la microbalanza inercial TEOM 1500 (no utilizada en este TFG) o bien hacia otra válvula de 6 puertos. Esta válvula de 6 puertos, a su vez, permite otras dos opciones: dirigir la corriente de gases hacia el lecho fijo o cortocircuitarlo (bypass).

A la salida de la válvula de 6 vías se encuentra el sistema de control de presión, que consiste en una válvula micrométrica de regulación servoposicionada que se encuentra a la temperatura de la caja caliente y proporciona un flujo de gas a la salida continuo y constante. Esta corriente se encuentra conectada mediante un loop al sistema de análisis para la toma de muestra.

El reactor es de acero inoxidable 316, con 9 mm de diámetro interno y 10 cm de longitud total efectiva. Está situado en el interior de una cámara cilíndrica de acero inoxidable calentada mediante una resistencia eléctrica cubierta de cerámica y puede operar hasta 100 atm, 700 °C y con una masa de catalizador de hasta 5 g. El lecho está constituido por una mezcla de catalizador e inerte (carborundo con diámetro medio de partícula de 0,157 mm) con objeto de garantizar la isotermicidad y una altura suficiente del lecho en aquellos casos de bajo tiempo espacial. La temperatura del reactor se controla y monitoriza mediante un controlador digital de temperatura TTM-005 Series. La lectura de la temperatura se realiza mediante termopares de tipo K, extendiéndose el primero desde la parte superior del reactor a través del lecho de catalizador y situándose el segundo en la pared de la cámara del reactor. Existen dos controladores más, para la temperatura de la cámara del horno y la línea de transferencia del reactor al micro-cromatógrafo.

Una parte significativa de los productos se diluye con una corriente de Helio (11 ml min^{-1}) y es enviada en continuo a micro-cromatógrafo Agilent 3000, mediante una línea termostatazada 180 °C para evitar la condensación de los productos de alto peso molecular. La presión del reactor también se monitoriza continuamente, situando la lectura a la salida del reactor y antes de la dilución con He de la muestra enviada al Micro-GC, con objeto de que el caudal sea siempre constante. El medidor de presión es de tipo Sensor-Technik-Wiedemann y mide sobrepresiones entre 100 mbar y 4 bar. El controlador de presión, de la serie P-600, actúa sobre una válvula de aguja en función del flujo de gas a través del reactor.

El resto de los productos de la reacción llegan a un Peltier a 0 °C. La cantidad de líquido condensado se controla mediante un controlador de nivel y el caudal de gas no condensable es enviado a venteo.

La supervisión y el control de la unidad, así como la adquisición de datos a tiempo real, se lleva a cabo mediante el software de control de procesos denominado Processa v.2.0. Esta aplicación permite crear y configurar sesiones para ejecutarlas secuencialmente. Las sesiones utilizadas para la transformación catalítica de 1-buteno han sido las siguientes:

- Sesión 1: Arranque del proceso. Establecimiento de la comunicación.
- Sesión 2: Estabilización previa de todas las variables de reacción (temperatura del reactor y caja caliente, presión y caudal de inerte). Encendido de la línea calorifugada al cromatógrafo y la célula de Peltier.
- Sesión 3: Actuación sobre la válvula neumática de 6 puertos cambiando de la configuración “modo reactor” a “modo by-pass”. Se comienza a introducir el gas reactivo adecuando el caudal de inerte en caso de dilución de la alimentación. La adecuación y estabilización de la composición de la alimentación se comprueba mediante análisis en micro-GC y se estabiliza aproximadamente al cabo de 20-30 min.
- Sesión 4: Reacción en las condiciones de operación. Actuación sobre la válvula neumática de 6 puertos cambiando la configuración de “modo by-pass” a “modo reactor”.
- Sesión 5: Enfriamiento de la temperatura del horno, de la caja del reactor y de la línea calorifugada al cromatógrafo.
- Sesión 6: Apagado total del reactor. Se cierran los flujos y las válvulas de actuación.

Para el análisis en línea de los productos de reacción, se ha utilizado un micro-cromatógrafo de gases Agilent modelo MicroGC 3000 A, que consta de 4 módulos analíticos, que incluyen inyector fijo, detector y las siguientes cuatro columnas para la separación de los productos:

- Canal analítico 1: Provisto de columna capilar PLOT de tamiz molecular 5 (MS5, de 10 m × 0,32 mm) y detector micro TCD-1. Este canal está configurado para el análisis de gases permanentes (O₂, N₂, H₂, CO, CH₄).
- Canal analítico 2: Provisto de columna capilar tipo PLOT Q (PPQ, de 8 m × 0,32 mm) y detector micro TCD-2. Este canal (no utilizado en el TFG) está configurado para el análisis de compuestos oxigenados (metanol, dimetil éter, CO₂), olefinas ligeras (C₂-C₃) y agua.
- Canal analítico 3: Provisto de columna capilar PLOT de alúmina (Alúmina, de 10 m × 0,32 mm) y detector micro TCD-3. Este canal está configurado para el análisis de hidrocarburos ligeros hasta C₆ (incluyendo los isómeros de butenos y pentenos).
- Canal analítico 4: Provisto de columna tipo OV-1 (OV1, de 0,15 mm) y detector micro TCD-4. Está configurado para el análisis de hidrocarburos C₆-C₁₂ y de componentes oxigenados.

La toma automática de muestras de la corriente de volátiles se lleva cabo cada 4 min. El muestreo se lleva a cabo en continuo, es decir, una pequeña parte del caudal total de los gases que salen del reactor es arrastrada y diluida con He continuamente. La validez del cálculo de los rendimientos y composición de productos se ha comprobado mediante balances de materia totales en el reactor y mediante comprobación sistemática de la relación molar C/H.

En la Tabla 1 se indican las condiciones del método de análisis del micro-cromatógrafo mientras que en la Figura 8 se muestran los cromatogramas típicos para la identificación de los productos en las distintas columnas del micro-cromatógrafo.

Tabla 1. Método de análisis del cromatógrafo.

	MS5	PPQ	Alúmina	OV-1
Temperatura de entrada (°C)	140	140	140	140
Temperatura del inyector (°C)	100	100	100	100
Temperatura de la columna (°C)	100	100	100	150
Tiempo de muestro (s)	3	10	10	10
Tiempo de inyección (ms)	20	10	20	30
Tiempo de blackflush (s)	4	12	5	-
Tiempo de análisis (s)	240	240	240	240
Presión (psi)	45	40	40	40

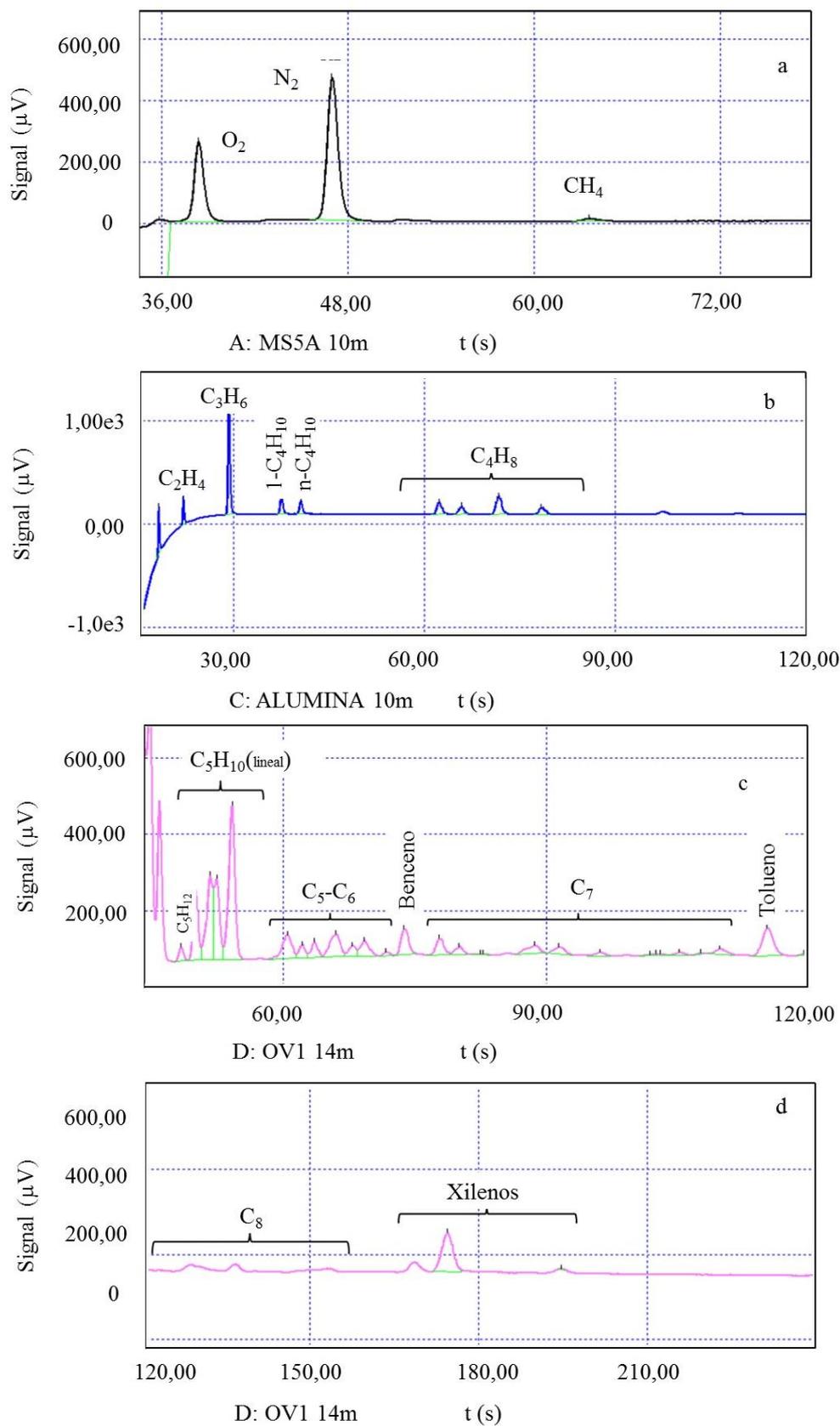


Figura 8. Cromatogramas tipo de las columnas MS5 (a), Alúmina (b) y OV1 (c y d).

3.4. INDICES DE REACCIÓN Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

Los índices de reacción que se han estudiado son: (i) conversión de butenos; (ii) rendimiento (R_i) y (iii) selectividad (S_i) de los productos o agrupaciones de productos (denominados lumps).

Debido a que el 1-buteno alimentado alcanza el equilibrio termodinámico rápidamente (a la entrada del reactor) con el resto de butenos (iso-, cis- y trans-buteno), se ha definido la conversión de butenos en conjunto (Zhu y cols., 2005):

$$X = \frac{F_0 - F}{F_0} \cdot 100 \quad (3)$$

donde F_0 es el caudal molar de 1-buteno alimentado y F es el caudal de butenos en la corriente de salida. Estos caudales se calculan referidos a las unidades de CH_2 contenidas. Debe mencionarse que esta definición de la conversión es la habitual y que se trata de una conversión aparente, dado que el 1-buteno es reactante, y al igual que el resto de butenos, a la vez producto.

El rendimiento de cada agrupación i de productos se define como:

$$R_i = \frac{F_i}{F_0} \cdot 100 \quad (4)$$

siendo F_i , el caudal molar del correspondiente lump en la corriente de productos.

La selectividad es:

$$S_i = \frac{F_i}{F_0 - F_i} \cdot 100 \quad (5)$$

Las agrupaciones de productos o lumps han sido:

- Metano, que es un producto minoritario, pero que cuya composición es significativa a temperaturas elevadas y cuando la desactivación del catalizador es importante. Además su formación tiene una evolución distinta con el tiempo al resto de los productos.
- Etileno.
- Propileno.
- Parafinas C_2 - C_3 (etano y propano).
- Butanos (isobutano y n-butano), cuya evolución con las diferentes variables del proceso es sustancialmente diferente de la observada en parafinas más ligeras, por lo que se ha cuantificado por separado.
- Compuestos C_{5+} , que engloban a todos los hidrocarburos alifáticos de más de cinco átomos de carbono, entre los cuales son mayoritarias las olefinas C_5 y son prácticamente despreciables los compuestos de más de ocho átomos de carbono.
- Aromáticos: benceno, tolueno y xilenos (BTX).

A modo de ejemplo de los resultados en los ensayos cinéticos y como justificación de la definición de agrupaciones de componentes antes indicada, en la Figura 9 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión de butenos y del rendimiento de las agrupaciones de productos (metano, etileno, propileno, parafinas C₂-C₃, butanos, C₅₊ y aromáticos BTX) utilizando el catalizador HZ-30 y para unas condiciones de operación dadas.

La conversión inicial de butenos, en torno al 98 % en peso, disminuye ligera y progresivamente con el tiempo. En estas condiciones de operación los productos mayoritarios son compuestos aromáticos BTX (30 % en peso), seguido de butanos (17 % en peso), siendo bajos los rendimientos iniciales de olefinas ligeras, con un rendimiento de propileno en torno al 16 % en peso, menor que el de hidrocarburos C₅₊, y superior al de etileno, obteniéndose una relación de propileno/etileno inicial de 3.

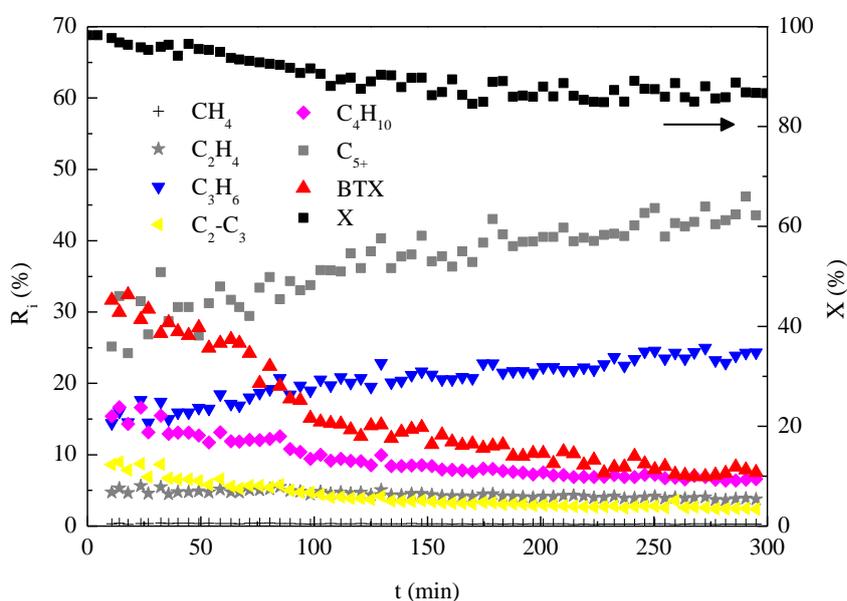


Figura 9. Evolución con el tiempo del rendimiento de las agrupaciones de productos y de la conversión de butenos. Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 500 °C, $W/F_{B0} = 0,32 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$, $P_B = 1,35 \text{ bar}$.

La evolución con el tiempo del rendimiento de las agrupaciones debida a la desactivación del catalizador, es diferente y justifica la definición de agrupaciones antes indicada. Así, mientras que los rendimientos de parafinas ligeras y aromáticos disminuyen continuamente con el tiempo, los rendimientos de propileno y de la agrupación C₅₊ (de naturaleza mayoritariamente olefínica) aumentan continuamente en las 5 h, mientras que el rendimiento de etileno se mantiene prácticamente constante. Esta evolución con el tiempo de los rendimientos de las agrupaciones de parafinas ligeras y de aromáticos, evidencia su carácter de productos finales en el esquema de reacción, mientras que las olefinas ligeras y la agrupación C₅₊ deben ser considerados productos intermedios en el esquema cinético (Epelde y cols., 2014b).

Las condiciones de operación han sido las siguientes: presión, 1,5 bar (leve sobrepresión sobre la atmosférica debido al dispositivo de muestreo en continuo); alimentación, 30 cm³ min⁻¹ de

1-buteno diluido en He (10 % en volumen); 500 °C; masa de catalizador 0,1 g; tiempo espacial 0,32 (g de catalizador) h (mol de CH₂ contenido en la alimentación)⁻¹; tiempo de reacción; 5 h.

El tamaño de partícula utilizado en este estudio ha sido el comprendido entre 0,12-0,3 mm. Este tamaño de partícula es requerido para evitar la limitación de la difusión interna y para evitar el problema añadido de que menores tamaños de partícula provocan para elevados tiempos de reacción el bloqueo parcial de la placa porosa (con el consiguiente aumento de la pérdida de carga). En estudios anteriores se ha comprobado que los experimentos no están limitados por la difusión externa y que el craqueo térmico a 500 °C es insignificante lo cual ha sido demostrado llevando a cabo reacciones sin catalizador (utilizando un lecho inerte de carborundo) (Epelde, 2014a).

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1. Difracción de Rayos X

Las zeolitas HZ-30 y HZ-80 de referencia así como las obtenidas por tratamiento in situ con vapor a distintas temperaturas han sido estudiadas por difracción de rayos X cuyos difractogramas normalizados se muestran en la Figura 10, los cuales corresponden a la estructura característica MFI, Pnma, N° 62, recogida en el Atlas Internacional de Zeolitas (IZA, 2014).

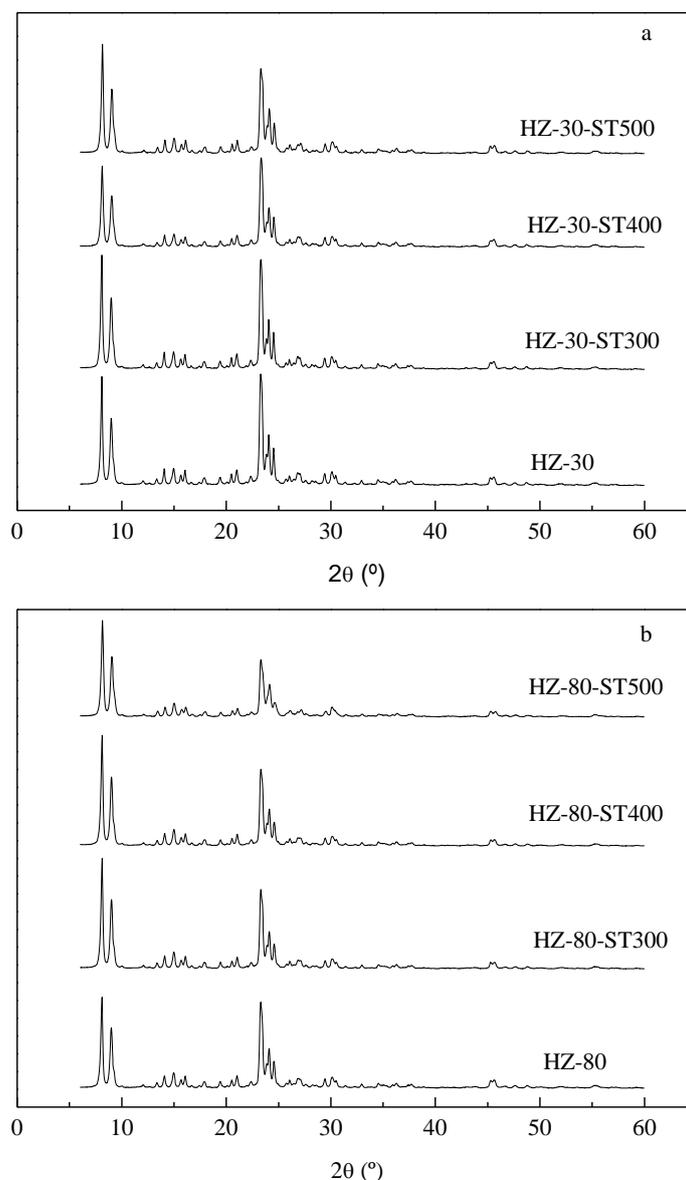


Figura 10. Diagrama de DRX de las zeolitas HZ-30 (a) y HZ-80 (b) y de sus respectivas modificaciones (intensidad de la señal normalizada).

La Figura 10 muestra que para ambas zeolitas el método de tratamiento con vapor in situ no produce una variación de patrón apreciable, excepto por pequeñas diferencias de intensidad de los picos a 2θ que se encuentran a $8,2^\circ$ y $23,9^\circ$. El que no haya variación del patrón indica que las modificaciones no producen ningún cambio significativo en la estructura cristalina de la zeolita HZSM-5 (Jin y cols., 2010).

Al seguir el mismo patrón para ambas relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se han determinado los parámetros de celda (a, b, c) así como el de tamaño de cristal para la zeolita HZ-30 y sus modificaciones (Tabla 2). Los valores de los parámetros de celda son similares a los obtenidos en la bibliografía, ya que corresponden a zeolitas HZSM-5 (Xue y cols., 2007). Se observa una ligera desviación de los parámetros de celda (especialmente para el a y el b) con el correspondiente ligero aumento del volumen de celda aunque los cambios no son muy significativos. También se produce una disminución del tamaño de cristal con el aumento de la temperatura de tratamiento in situ con vapor. Estos resultados son acordes con los obtenidos por Jin y cols. (2010) y Ong y cols. (2012).

Tabla 2. Parámetros de celda y tamaño de cristal de la zeolita HZ-30 y sus modificaciones.

Zeolita	a (Å)	ϵ_a	b (Å)	ϵ_b	c (Å)	ϵ_c	V (Å ³)	d _c (nm)
HZ-30	20,53	0,0023	20,01	0,0022	13,46	0,0015	5530	~60
HZ-30-ST300	20,55	0,0018	20,01	0,0018	13,45	0,0015	5529	~60
HZ-30-ST400	20,56	0,0019	20,04	0,0019	13,46	0,0013	5546	~50
HZ-30-ST500	20,58	0,0023	20,06	0,0025	13,47	0,0018	5561	~50

4.1.2. Espectroscopía RMN

Se han estudiado la estructura de las zeolitas de referencia (HZ-30 y HZ-80) y modificadas con vapor a distintas temperaturas utilizando la espectroscopía CP-MAS ²⁷Al RMN. Estas técnicas permiten dilucidar el entorno químico del núcleo bajo estudio. En las Figura 11 y 12 se muestran los espectros RMN de los núcleos ²⁷Al para el caso de las zeolitas frescas y modificadas partiendo de HZ-30 y HZ-80. En ambos casos se observan tres zonas del espectro significativas; la primera de ellas se encuentra entre 60-50 ppm y corresponde a Al tetraédrico (Al^{IV}, Al-T) o TFAL (“tetrahedral framework aluminum”); la segunda zona corresponde a 10-(-15) ppm y se refiere a Al octaédrico (Al^{VI} o EFAL, “extra framework aluminium”), por ultimo cabe destacar la aparición de otras dos bandas a 30-35 y 70-75 ppm referidas ambas a Al pentaédrico (Al^V o PFAL). Este resultado solo se aprecia para la modificación de la zeolita HZ-30 y sobre todo con tratamientos con vapor a 500 °C.

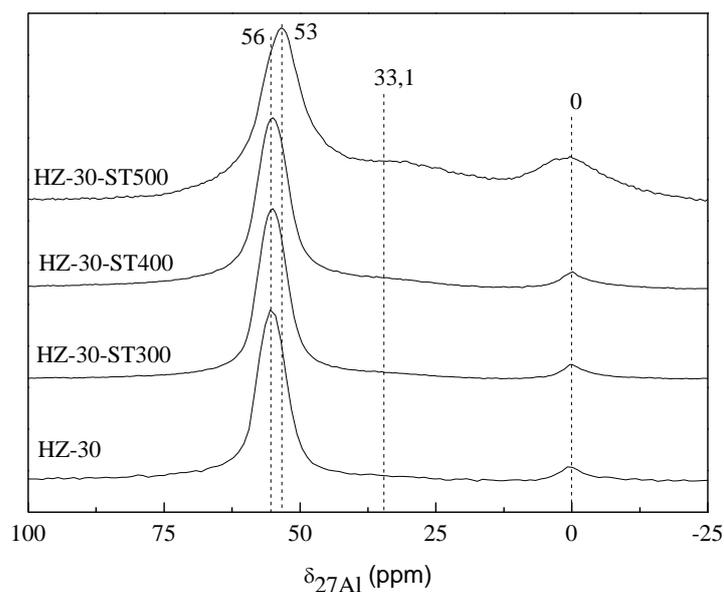


Figura 11. RMN de ^{27}Al de la zeolita de referencia HZ-30 y de las zeolitas modificadas a diferentes temperaturas del tratamiento con vapor.

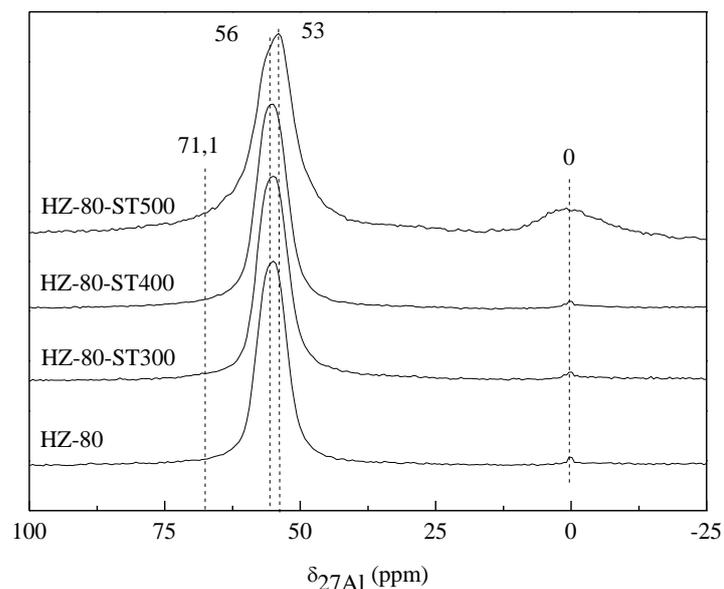


Figura 12. RMN de ^{27}Al de la zeolita de referencia HZ-80 y de las zeolitas modificadas a diferentes temperaturas del tratamiento con vapor.

En todas las zeolitas se puede observar que el pico mayoritario corresponde a TFAL. Mientras que el pico de EFAL proviene de la desaluminación por calcinación (Hunger y cols., 2010). Cabe destacar que para ambas zeolitas modificadas a 500 °C (HZ-30-ST500 y HZ-80-ST500) se produce un desplazamiento del pico de TFAL desde ≈ 56 ppm hasta ≈ 53 ppm. Este resultado puede explicarse atendiendo a que la banda TFAL puede dividirse en dos sub-especies tetraédricas, que son TFAL^1 (56 ppm) y TFAL^2 (53 ppm). Ong y cols. (2012) han encontrado que las especies tetraédricas TFAL^1 se ligan a posiciones aisladas y por lo tanto más accesibles,

y las especies TFAL² a las posiciones internas de las estructuras cristalinas o menos accesibles. El aumento de la temperatura del tratamiento con vapor produce una disminución de la proporción de la banda de TFAL¹ (56 ppm) respecto a las de TFAL² (53 ppm) y EFAL (0 ppm), de lo cual se deduce que el tratamiento con vapor reduce las especies accesibles TFAL¹. La mayor proporción de especies EFAL está en línea con los resultados de Jin y cols. (2010). El tratamiento con vapor de la zeolita HZ-30 produce, además, especies de PFAL que son un intermediario en la transformación del TFAL (particularmente TFAL¹) en EFAL (Merat y cols., 2007).

Los espectros de ²⁹Si RMN muestran bandas cuyo desplazamiento químico depende de la coordinación de este elemento con los grupos OSi, OH, u OAl. A la coordinación tetraédrica del Si donde los cuatro vértices están sustituidos por grupos OSi u OAl, se le denomina Q⁴. Si uno de los vértices del tetraedro es sustituido por un OH se forma un grupo silanol (Q⁴→Q³) y la banda del espectro correspondiente se desplaza ≈ +10 ppm. Dentro de la coordinación Q⁴, la sustitución de los vértices OSi por OAl también provoca desplazamientos químicos de ≈ +2-7 ppm (Hunger y cols., 2010).

Las Figuras 13 y 14 muestran los espectros RMN para los núcleos de ²⁹Si para el caso de las zeolitas frescas y modificadas partiendo de HZ-30 y HZ-80. Se observa la existencia de un pico mayoritario Q⁴ que en la familia de la zeolita HZ-30 aparece a -118,7 ppm y en la zeolita HZ-80 a -119,1 ppm. Paralelamente aparece un hombro a -112,9 ppm para la zeolita HZ-30 y -112,5 ppm para la zeolita HZ-80 que corresponde a una coordinación Q₄ con un vértice de OAl. Se aprecia que conforme aumenta la temperatura del tratamiento con vapor y particularmente a 500 °C, la intensidad de este hombro se reduce correspondiendo con un ataque de las especies OAl (Niwa y cols., 2011).

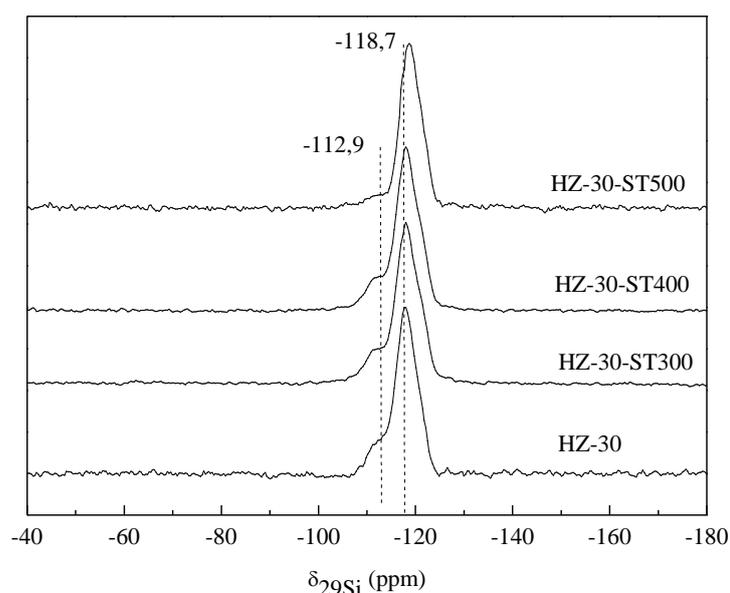


Figura 13. Espectros RMN de ²⁹Si de la zeolita de referencia HZ-30 y de las zeolitas modificadas a diferentes temperaturas del tratamiento con vapor.

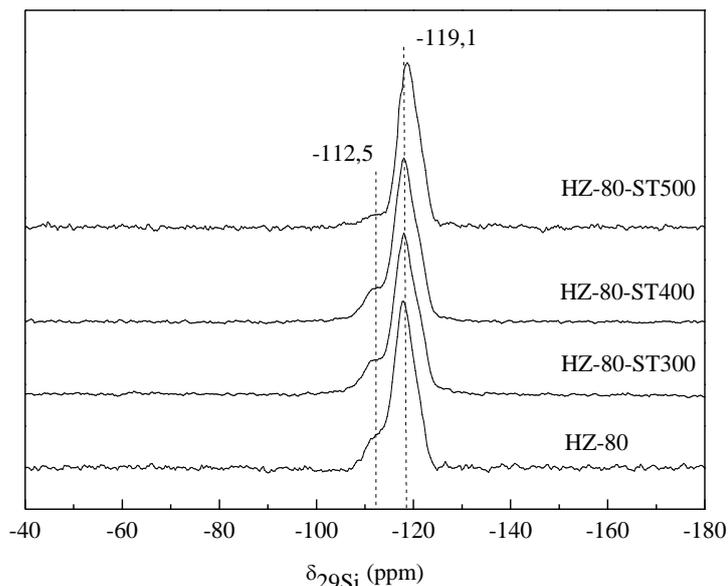


Figura 14. Espectros RMN de ^{29}Si de la zeolita de referencia HZ-80 y de las zeolitas modificadas a diferentes temperaturas del tratamiento con vapor.

4.1.3. Adsorción-desorción N_2

En la Figura 15 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para las zeolitas modificadas y sin modificar, con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Todas las isotermas corresponden a sólidos microporosos según la clasificación de la IUPAC (Webb y Orr, 1997) donde se observa un ciclo de histéresis ($P/P_0 = 0,4-1,0$) asociado a la condensación de mesoporos (preferentemente en las cavidades interparticulares). Para el caso de HZ-280 se observa una desviación de este comportamiento mostrando un ciclo de histéresis adicional a bajas presiones relativas ($P/P_0 = 0,1-0,3$). Groen y Pérez Ramírez (2004) han demostrado que este comportamiento es el resultado del cambio que se produce desde fluido a cristalino en el comportamiento de adsorción de N_2 para altas relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ debido a la alta homogeneidad de la superficie, no a la extendida creencia de existencia de una distribución bimodal de los poros para zeolitas HZSM-5 con bajas concentraciones de Al. En la Figura 15 se aprecia asimismo el volumen adsorbido a $P/P_0 = 0,2$, el cual está asociado a la formación de la monocapa y el llenado selectivo de los microporos debido a las fuerzas capilares.

Cabe destacar que las zeolitas de elevada relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 15b y 15c) sometidas a tratamiento con vapor muestran un ciclo de histéresis más pronunciado a presiones relativas entre 0,1 y 0,4. Este resultado concuerda con los obtenidos por Triantafillidis y cols. (2001) y Jin y cols. (2010), que lo atribuyen a un menor contenido de Al estructural, tal y como se ha comentado anteriormente, debido al tratamiento de desaluminización sufrido por la zeolita.

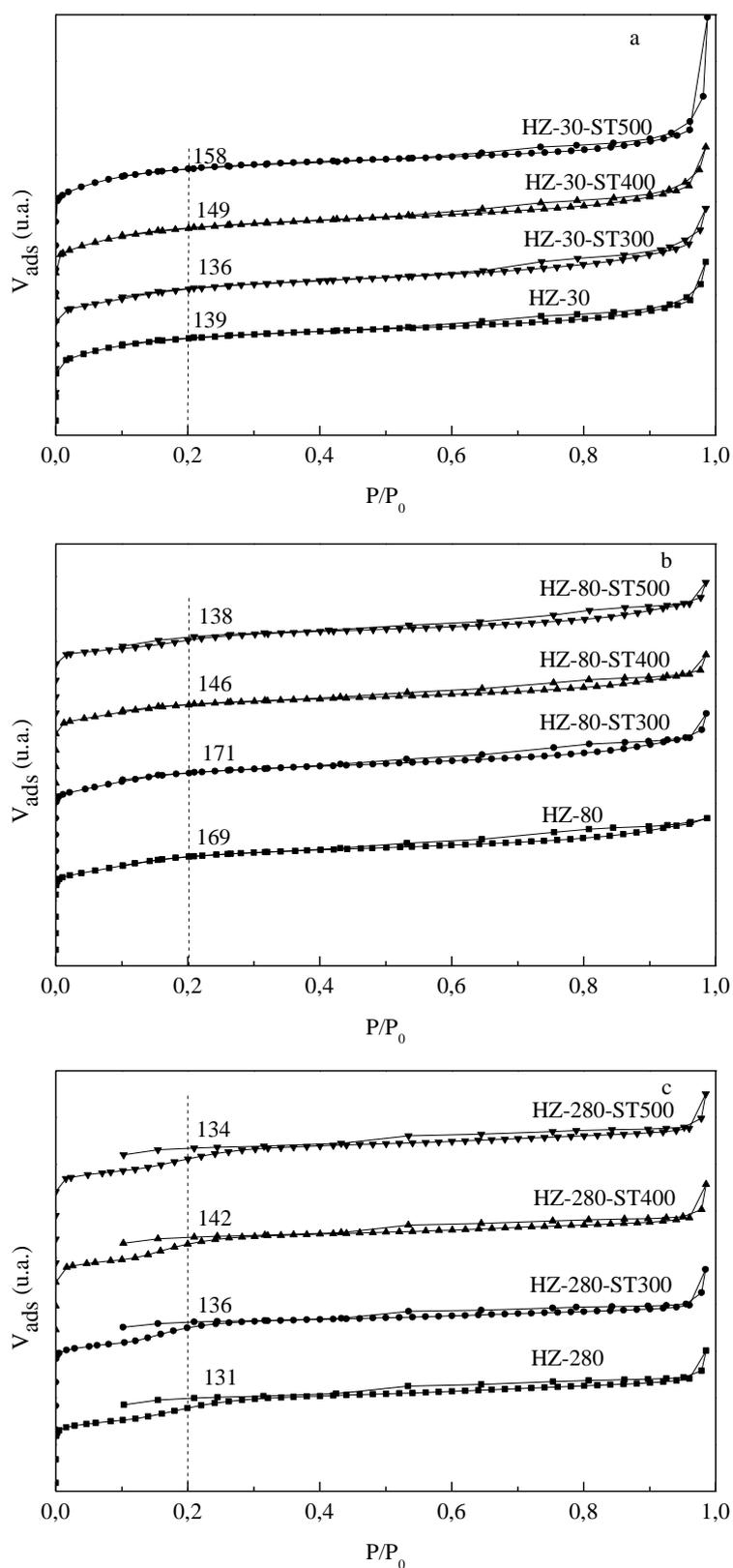


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de zeolitas HZSM-5 con diferente relación SiO_2/Al_2O_3 sometidas a tratamiento in situ con vapor a diferentes temperaturas.

En la Tabla 3 se han relacionado los resultados de la caracterización de las estructuras micro, meso y macroporosas de todas las fases activas. Se muestran los valores de superficie específica BET (S_{BET}), superficie de microporos ($S_{Microporos}$), volumen de mesoporos según el método BJH ($V_{Mesoporos}$) y el volumen de microporos según el método t-plot ($V_{Microporos}$). Se puede observar como la superficie específica al igual que la mesoporosidad, aumenta con el aumento de la temperatura de tratamiento con vapor. Este comportamiento se aleja de los resultados obtenidos por otros autores como Almutairi y cols. (2013), donde la superficie específica disminuye con el tratamiento.

Tabla 3. Propiedades físicas de las zeolitas.

Zeolita	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$S_{Microporos}$ ($m^2 g^{-1}$)	$V_{Mesoporos}$ ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{Microporos}$ ($cm^3 g^{-1}$)
HZ-30	452	215	0,140	0,115
HZ-30-ST300	518	248	0,277	0,132
HZ-30-ST400	488	225	0,151	0,121
HZ-30-ST500	445	186	0,150	0,099
HZ-80	556	181	0,110	0,100
HZ-80-ST300	562	176	0,161	0,102
HZ-80-ST400	478	147	0,136	0,087
HZ-80-ST500	459	280	0,161	0,127
HZ-280	440	306	0,127	0,133
HZ-280-ST300	444	305	0,161	0,131
HZ-280-ST400	471	326	0,150	0,141
HZ-280-ST500	457	319	0,161	0,140

En la Figura 16 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores finales usando las zeolitas sin modificar, con diferente relación SiO_2/Al_2O_3 . A presiones relativas superiores a 0,6 aparece un ciclo de histéresis más acusado acompañado de una mayor adsorción de nitrógeno a presiones relativas cercanas a la unidad, todo ello correspondiente a materiales con diversos niveles de porosidad; micro, meso y macroporos. Este comportamiento es característico de catalizadores aglomerados con bentonita y alúmina, que confieren la mayor parte de los meso y macroporos al catalizador final. Además, esta contribución (resultados no mostrados) será la misma para todos los catalizadores siempre y cuando se reproduzca el método de preparación del catalizador final y además ofrece la ventaja de que no disminuye la superficie específica relativa a la fase activa.

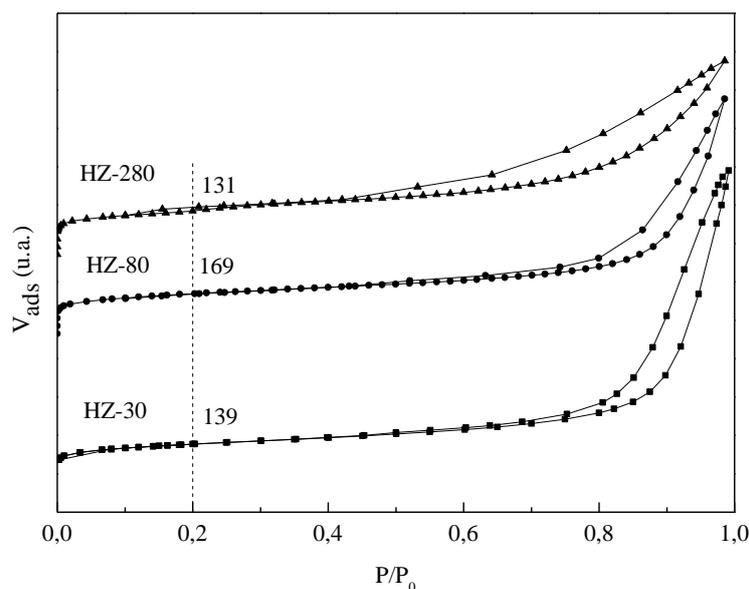


Figura 16. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores finales (tras aglomeración con bentonita y alúmina).

4.1.4. Acidez total y distribución fuerza ácida

Como se ha indicado en el Apartado 3.2.3, para la determinación de la acidez total y distribución de la fuerza ácida se ha utilizado t-BA como base, para mejorar la caracterización de los catalizadores de zeolitas modificadas de baja acidez. Por otro lado, se ha comprobado que la aglomeración con bentonita y alúmina no aporta una acidez significativa al catalizador final, porque la contribución a la acidez de la matriz de bentonita + alúmina es de $0,013 \text{ mmol}_{\text{base}} (\text{g}_{\text{zeolita}})^{-1}$, que puede considerarse despreciable frente a la de las zeolitas. El único efecto visible en los análisis de adsorción-desorción a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y en los resultados de TPD-craqueo de los catalizadores finales (no mostrados) frente a las de las zeolitas sin aglomerar es que, debido a la dilución de la fase activa (25 % en peso) con la aglomeración (30 % en peso de bentonita y 45 % en peso de alúmina) la acidez total por unidad de masa se reduce a la cuarta parte de la correspondiente a la zeolita.

Por lo tanto, para una mejor visualización del efecto de los diferentes tratamientos sobre la modificación de la acidez de los catalizadores preparados en este TFG, se mostrarán solamente los resultados de las correspondientes zeolitas.

En las Figura 17 se muestra las curvas de distribución de fuerza ácida media a través de la adsorción isoterma de t-BA. Como era de esperar, la fuerza ácida (Figura 17) disminuye al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

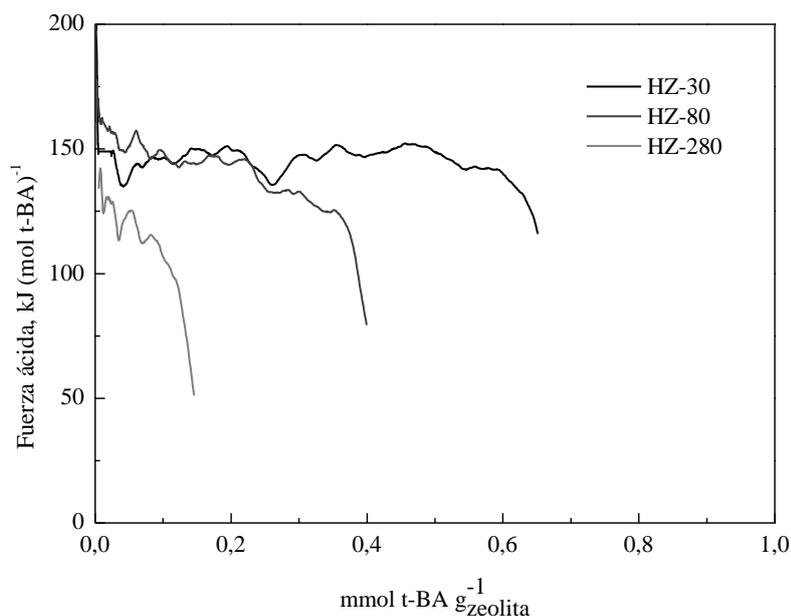


Figura 17. Perfiles de fuerza ácida determinadas por adsorción isoterma de t-BA para las zeolitas HZSM-5 con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En la Tabla 4 se resumen los resultados correspondientes de acidez total, fuerza ácida y las temperaturas de los máximos de desprendimiento de buteno de los perfiles TPD-craqueo para las zeolitas.

Tabla 4. Acidez total, fuerza ácida y máximos de desorción en los perfiles de TPD de t-BA para las diferentes zeolitas HZSM-5 de referencia y modificadas.

Zeolita	Acidez total, ($\text{mmol g}_{\text{zeolita}}^{-1}$)	Fuerza ácida (kJ mol^{-1})	Tipos de acidez ($^{\circ}\text{C}$)	
			Fuerte	Débil
HZ-30	0,67	150	246	328
HZ-30-ST300	0,60	149	246	328
HZ-30-ST400	0,54	147	248	332
HZ-30-ST500	0,51	135	258	314
HZ-80	0,42	144	246	316
HZ-80-ST300	0,40	143	246	312
HZ-80-ST400	0,38	143	246	311
HZ-80-ST500	0,37	130	261	290
HZ-280	0,15	122	257	295
HZ-280-ST300	0,14	120	257	302
HZ-280-ST400	0,13	120	259	295
HZ-280-ST500	0,10	120	257	302

En la Figura 17 se muestran los resultados de los perfiles TPD-craqueo de t-BA de las zeolitas HZSM-5 sin aglomerar con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Todas las zeolitas muestran un pico mayoritario a baja temperatura ($\sim 240\text{-}260\text{ }^{\circ}\text{C}$) correspondiente a centros ácidos fuertes, cuyo

área disminuye con el aumento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A su vez, hay un segundo pico a mayor temperatura ($\sim 290\text{-}330\text{ }^\circ\text{C}$) correspondiente a centros ácidos más débiles, ya que requieren una mayor temperatura para craquear la t-BA. La posición del primer pico prácticamente no varía entre las zeolitas HZ-30 y HZ-80, pero se observa un desplazamiento significativo del máximo de este pico hacia temperaturas más elevadas para la zeolita HZ-280, lo que indica una disminución de la fuerza de los centros ácidos al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ hasta ese valor. A su vez, el área de ambos picos (centros fuertes y débiles) disminuye lo cual indica una importante disminución de la acidez total, expresada en $\text{mmol}_{\text{t-BA}}(\text{g}_{\text{zeolita}})^{-1}$ en el siguiente orden decreciente: HZ-30 (0,67) > HZ-80 (0,42) > HZ-280 (0,15). Estos resultados del efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ concuerdan con los obtenidos por Al-Dughaiter y cols. (2014) utilizando TPD- NH_3 para las medidas de acidez.

La Figura 18 recoge el efecto sobre la acidez del tratamiento in situ con vapor a distintas temperaturas para las zeolitas con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los resultados indican que el efecto de este tratamiento es más notable en las zeolita de menor relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (HZ-30 y HZ-80), de mayor acidez y fuerza ácida, donde se observa una importante disminución de la acidez total (cantidad total de centros ácidos), siendo los centros débilmente ácidos los más afectados. A su vez, se observa que la fuerza ácida no se ve prácticamente afectada hasta que se alcanzan temperaturas de tratamiento de $500\text{ }^\circ\text{C}$, en tal caso se produce un desplazamiento del pico relacionado los centros ácidos fuertes hacia temperaturas más elevadas, lo cual está ligado a una disminución de la fuerza ácida. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Jin y cols. (2010) para un tratamiento similar sobre zeolitas HZSM-5 (relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$). La menor atenuación de la acidez total debido al tratamiento con vapor es menos apreciable para zeolitas de mayor relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como la HZ-280, debido a la menor presión de vapor de agua resultante para estas zeolitas debido a su menor contenido estructural de agua (Benito y cols., 1996), además de que estas zeolitas sean más estables en el aspecto hidrotérmico (Wan y cols., 2008). De esta forma, un bajo contenido de Al en la estructura de la zeolita HZSM-5 limita la cantidad posible de extraer durante el tratamiento con vapor y reduce la posibilidad de colapso de la estructura.

Los resultados revelan la heterogeneidad del tratamiento in situ con vapor dependiendo de su severidad y de la estructura de la zeolita. Es bien conocido en la bibliografía que el agua elimina hidrolíticamente átomos de Al de su coordinación tetraédrica del látice de la zeolita HZSM-5, sin embargo, la naturaleza de las especies EFAL formadas no está unívocamente aceptada (Ong y cols., 2012). Aunque también hay discrepancias en la bibliografía sobre el efecto del tratamiento in situ con vapor de severidad media (“mild steaming”) en la fuerza ácida de los centros, Niwa y cols., (2012) han determinado que este tratamiento de la zeolita HZSM-5 disminuye el número de centros ácidos Brønsted, pero que el Al desplazado (EFAL) contribuye a mantener un elevado nivel de fuerza ácida en la zeolita.

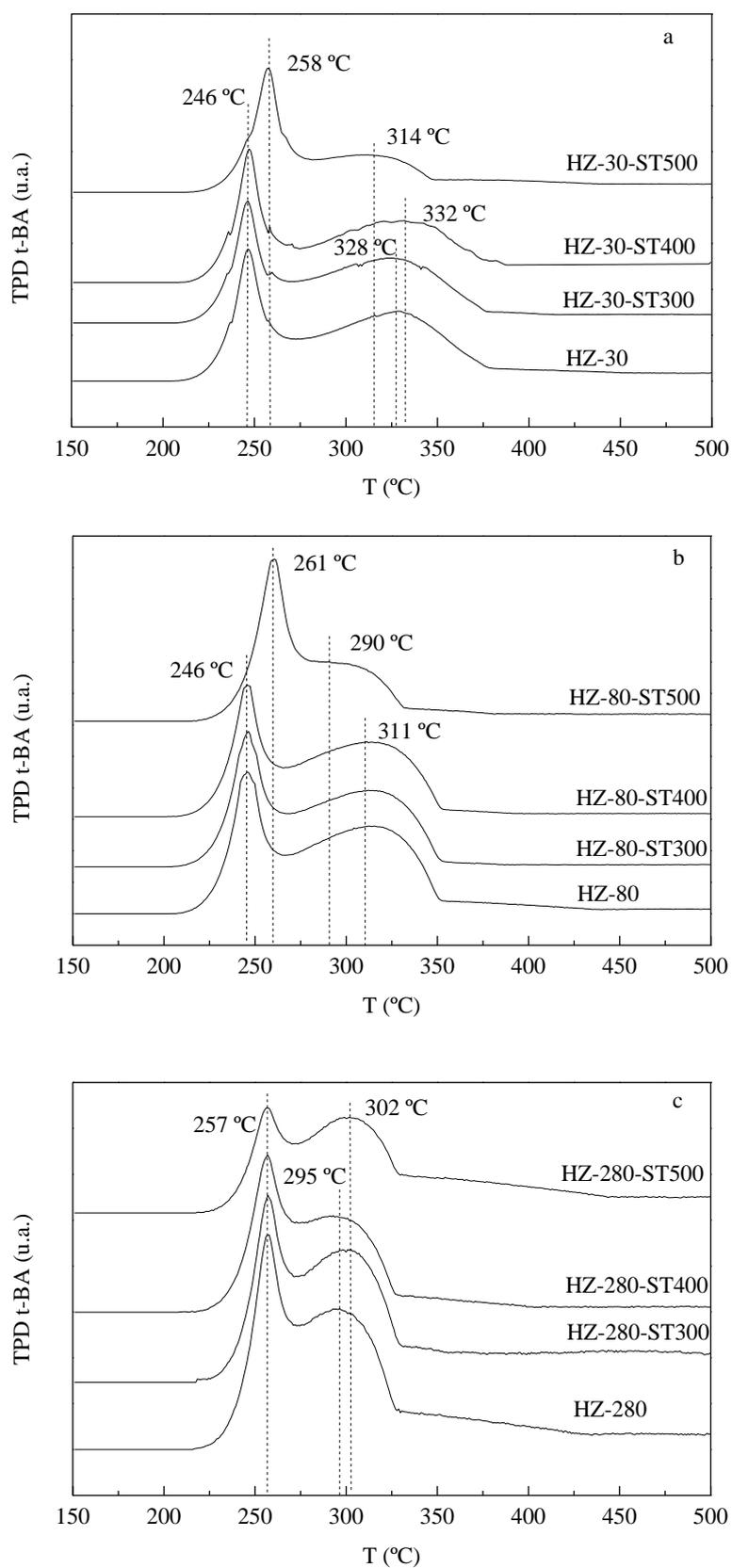


Figura 18. Curvas TPD de t-BA para las zeolitas HZ-30 (a), HZ-80 (b) y HZ-280 (c) sometidas a tratamiento in situ con vapor a distintas temperaturas.

4.2. RESULTADOS DEL ESTUDIO CINÉTICO

4.2.1. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5

En la Figura 19 se muestra el efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre la conversión de 1-buteno y rendimientos de propileno y etileno (Figura 19a) y selectividad de las agrupaciones o lumps (Figura 19b), a tiempo cero. Los índices de reacción han sido calculados mediante extrapolación a tiempo cero de los resultados de su evolución con el tiempo.

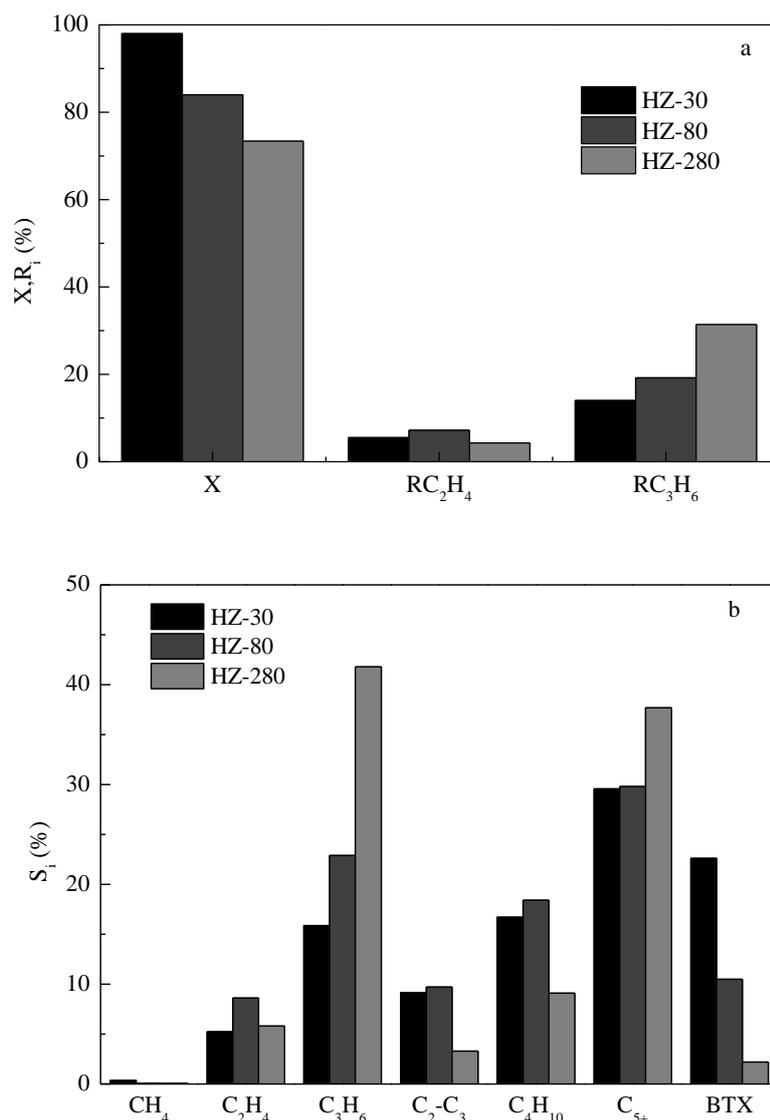


Figura 19. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 sobre la conversión de butenos, rendimiento de propileno y etileno (a) y selectividad de agrupaciones de productos (b), a tiempo cero. Condiciones: $500\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F_{\text{B}0} = 0,32\text{ g}_{\text{catalizador}}\text{ h}(\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$, $P_{\text{B}} = 1,35\text{ bar}$.

Se puede observar que al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuye la conversión, debido a la menor acidez de los catalizadores, y aumenta notablemente el rendimiento de propileno y en menor medida el del etileno (Figura 19a), de tal forma que la relación propileno/etileno aumenta

de 3 a 7,2 para los catalizadores HZ-30 y HZ-280, respectivamente. En la Figura 19b se aprecia como al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita aumenta la selectividad de ambas olefinas ligeras (especialmente la de propileno) mientras la selectividad para los demás productos desciende. Dicho descenso es más acusado para relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superiores a 80 como la HZ-280. Así un aumento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, conlleva una disminución de la selectividad de butanos, parafinas $\text{C}_2\text{-C}_3$ y BTX, mientras que aumenta la selectividad de la fracción no aromática C_{5+} (compuesta principalmente por pentenos). Se observa también que se alcanza menor selectividad para las parafinas $\text{C}_2\text{-C}_3$ que para los butanos. Aunque la selectividad de metano es prácticamente inapreciable, también disminuye según aumenta la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para las condiciones de operación estudiadas.

Los resultados comentados anteriormente se pueden explicar mediante un mecanismo de reacción sencillo propuesto por Epelde y cols. (2014b) en la transformación de 1-buteno sobre un catalizador de zeolita HZSM-5 modificado con K, que se muestra en la Figura 20.

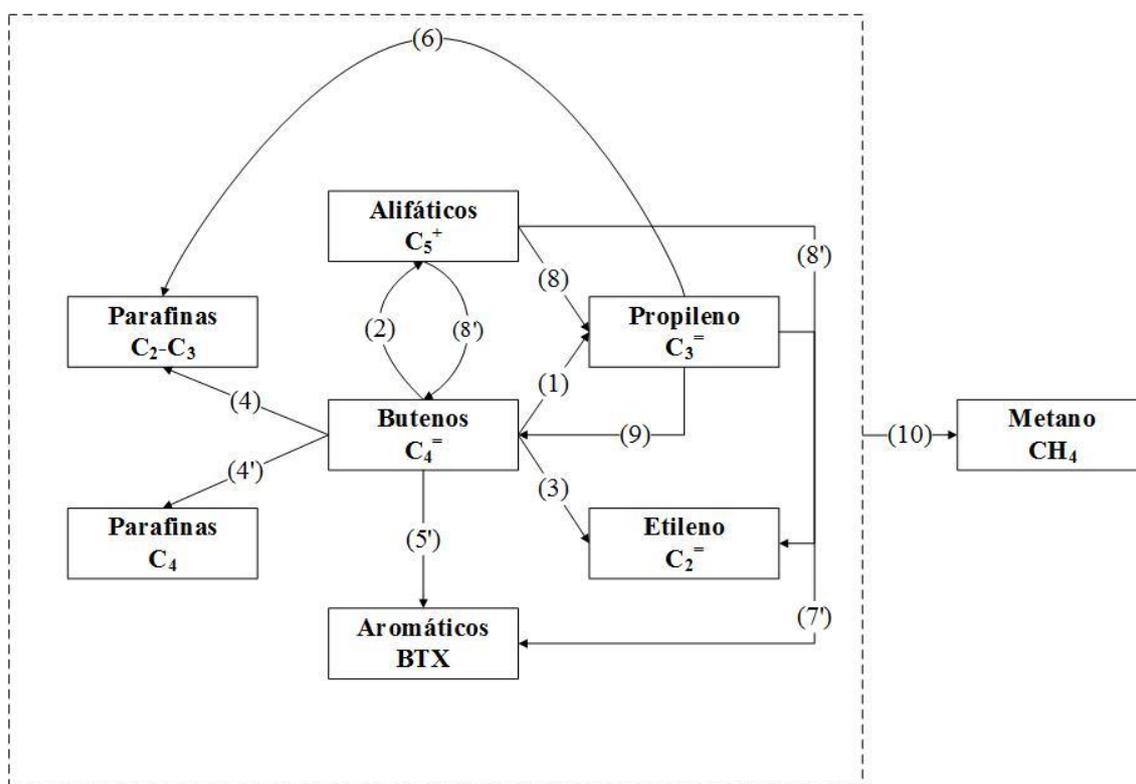


Figura 20. Mecanismo de reacción para la transformación catalítica de 1-buteno (adaptado de Epelde y cols., 2014b).

Este mecanismo considera la oligomerización de los butenos y posterior craqueo para dar propileno (etapa 1), fracción C_{5+} alifática (etapa 2), etileno (etapa 3) y parafinas ligeras (etapas 4 y 4'). También contempla la formación de aromáticos BTX a partir de butenos (etapa 5) y/o de la fracción C_{5+} (etapa 8') mediante reacciones de deshidrociclación y aromatización. Así mismo se contemplan las siguientes etapas: la formación de las parafinas $\text{C}_2\text{-C}_3$ mediante reacciones de transferencia de hidrógeno (etapa 6), el craqueo del lump C_{5+} a butenos (etapa 8') y la formación de butenos a partir de propileno mediante reacciones de oligomerización-

craqueo (etapa 9). El metano se forma a partir del craqueo de todos los hidrocarburos presentes en el medio de reacción (etapa 10).

Lin y cols. (2014) justifican que la fuerza ácida también tiene un papel importante en las reacciones de dimerización y craqueo. Debido a esto, hay distintas formas en las que el octilcarbenio puede craquearse, que están clasificadas en C_8^I , C_8^{II} y C_8^{III} en función de los productos que se obtienen a partir de su craqueo. Las tres posibles reacciones se resumen en la Figura 21. La vía I puede influenciar a la conversión de butenos, mientras que las vías II y III están relacionadas directamente con la relación P/E. Se pueden deducir un par de puntos esenciales al analizar las vías II y III basándose en la ley de conservación de átomos de carbono. Si todos los butenos se transforman primero a C_8^{II} el cual se craquea a C_2 y C_6 , y todo el C_6 se craquea a C_3 , el radio de P/E será 2, pero una parte de C_6 puede sobrar o craquear a C_2 y C_4 , lo cual provocaría que el radio P/E fuera menor de 2. Sin embargo, si todos los butenos se craquean a C_8^{III} el cual craquea a C_3 y C_5 , y todo el C_5 craquea a C_2 y C_3 , la relación P/E será igual a 2, pero una parte de C_5 podría también sobrar o dimerizarse desde C_4 a C_9 , en cuyo caso la relación P/E sería mayor de 2. Como las vías II y III ocurren al mismo tiempo, podrían ocurrir tres situaciones en base a la relación P/E obtenida: (i) si predomina la vía II, entonces P/E sería menor de 2; (ii) si domina la vía III, el resultado será que P/E será mayor de 2; y (iii) si la vía II y III tienen la misma contribución, entonces P/E será de 2.

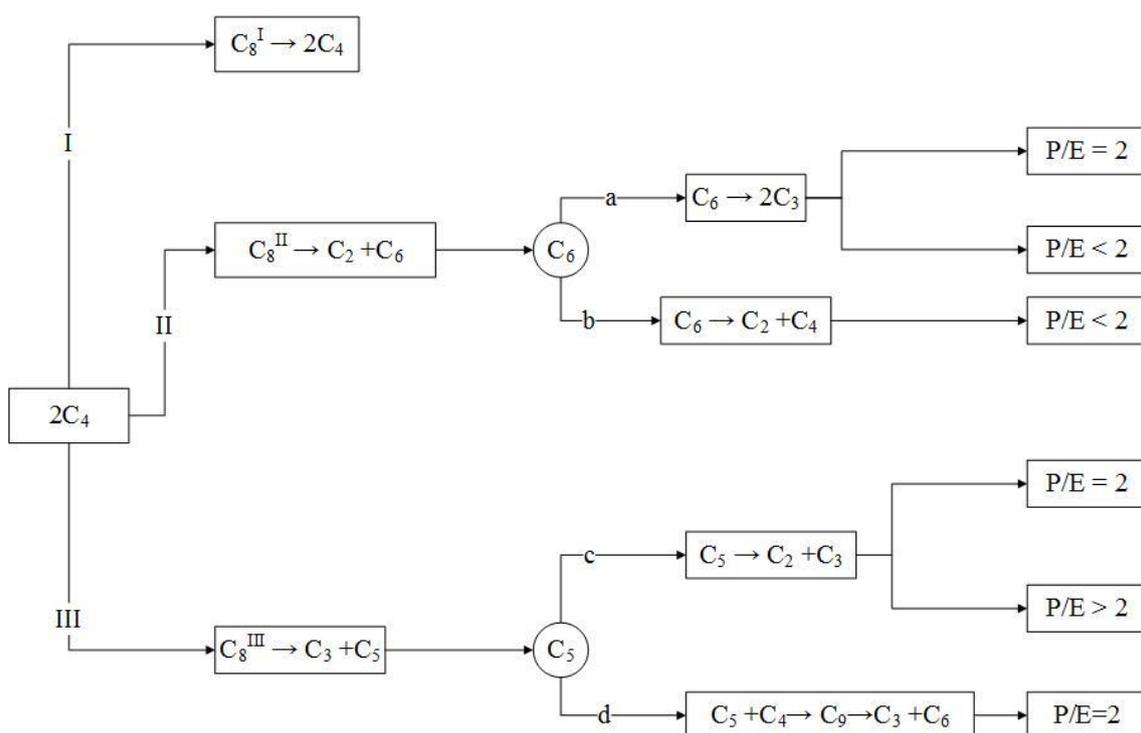


Figura 21. Las tres vías de reacción del craqueo-dimerización del 1-buteno sobre la zeolita HZMS-5 (adaptado de Lin y cols., 2014).

Por lo tanto, la evolución de la selectividad de cada producto se puede explicar en términos de variación de la acidez. Debido a que el objetivo principal en el craqueo del buteno es la de suprimir la formación de subproductos (principalmente de compuestos aromáticos y alcanos) para así obtener una alta selectividad de propileno y alta relación de propileno/etileno, son

preferibles catalizadores con baja acidez, que favorecen la vía III (Figura 21). De forma que incrementando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la zeolita HZSM-5 se disminuye su acidez y por lo tanto, la formación de aromáticos y parafinas ligeras. Esto es debido a la supresión de la reacción de aromatización de alquenos (Figura 20, etapas 5 y 8'') y las reacciones de transferencia de hidrógeno (Figura 20, etapas 4, 4' y 6). Sin embargo, la excesiva acidez de los centros ácidos en la zeolita HZSM-5 con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ favorece las reacciones secundarias obteniendo así un bajo rendimiento de propileno y etileno. Por ello, al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en dicha zeolita, la selectividad del propileno y etileno aumentan mostrando para la zeolita HZ-280 la mayor selectividad, con una elevada relación P/E. Los resultados del efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre la distribución de productos son acordes a los obtenidos en bibliografía para el craqueo de 1-buteno (Zhu y cols., 2005; Lin y cols., 2014).

En la Figura 22 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (Figura 22a) y rendimiento de propileno (Figura 22b), para catalizadores preparados con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se observa como la estabilidad de los catalizadores aumenta con la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de tal forma que en 5 h de reacción tiene lugar una disminución en la conversión de butenos del 11,3 % con el catalizador HZ-30, mientras que con el catalizador HZ-280 la disminución de la conversión es tan solo de 1,3 %.

La mayor estabilidad del catalizador HZ-280 es debida a la atenuación de la deposición de coque al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. De este modo, el contenido de coque determinado por TPO en el catalizador HZ-30 es de 3,7 % en peso tras 5 h de reacción y de 1,3 % en peso para el catalizador HZ-280. Esta disminución de la deposición es debido a la moderación de la acidez, tanto por el menor número total de centros ácidos como por la atenuación de la fuerza ácida, con eliminación de centros de mayor acidez, que son los que favorecen la formación de coque (Guisnet y cols., 2009).

Es importante señalar que como consecuencia de la desactivación del catalizador, el rendimiento de propileno aumenta con el tiempo de reacción (Figura 22b). Este aumento es notable y casi igual que la disminución de la conversión de butenos, lo que pone de manifiesto que la desactivación afecta selectivamente a la transformación de las olefinas ligeras en parafinas y aromáticos mediante reacciones de aromatización y transferencia de hidrógeno, las cuales son activadas por centros fuertemente ácidos, que serán preferentemente bloqueados por coque (Guisnet y cols., 2009; Almutairi y cols., 2013).

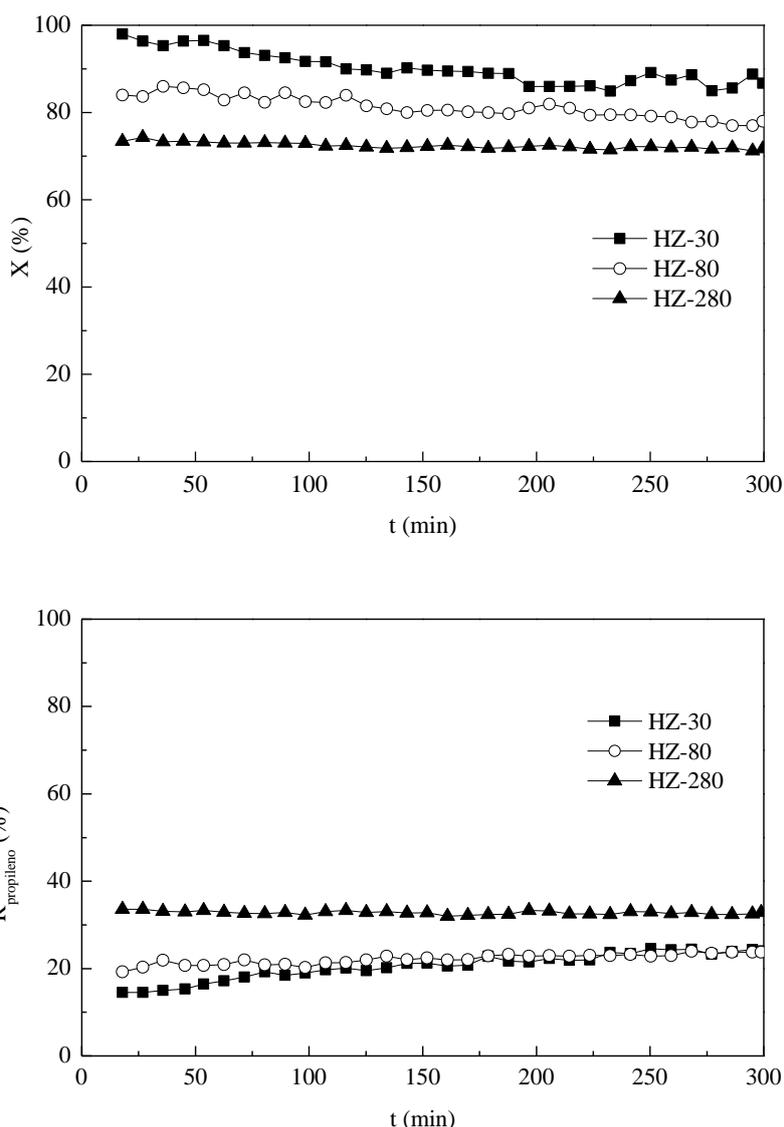


Figura 22. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a) y del rendimiento de propileno (b). Condiciones: 500 °C, $W/F_{B0} = 0,32 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$, $P_B = 1,35 \text{ bar}$.

4.2.2. Efecto del tratamiento in situ con vapor sobre el comportamiento cinético de la zeolita HZMS-5

El efecto del tratamiento in situ con vapor a diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C) se ha estudiado únicamente sobre la zeolita de menor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (HZ-30), la cual ha presentado una mayor alteración de sus propiedades estructurales, físicas y ácidas ante este tratamiento, tal y como se ha comentado a lo largo del Apartado 3.1. Los resultados aquí mostrados se han tomado como una visión general del efecto esperable de este tratamiento sobre los índices de reacción, si bien es cierto que el comportamiento catalítico será distinto para las zeolitas HZSM-5 de mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (HZ-80 y HZ-280), el cual ha quedado de manifiesto en el Apartado 3.2.1.

Los resultados a tiempo cero de los diferentes índices de reacción obtenidos en la transformación de 1-buteno sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ (HZ-30) sometidos a tratamiento in situ con vapor se resumen en la Figura 23.

La conversión de butenos (Figura 23a) disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura del tratamiento in situ con vapor. Esto es debido a la correspondiente disminución de la acidez comentada anteriormente que es notable para el catalizador HZ-30-ST500 en comparación con el catalizador de referencia HZ-30. El rendimiento de etileno no se ve afectado en gran medida por este tratamiento, mientras que el rendimiento de propileno aumenta debido a la atenuación de las reacciones secundarias de aromatización y transferencia de hidrógeno, tal y como muestra el efecto de este tratamiento sobre las selectividades de las diferentes agrupaciones de productos (Figura 23b). El tratamiento in situ con vapor a 500 °C aumenta significativamente la selectividad de propileno hasta 27 % en peso en comparación con el catalizador sin modificar 16 % en peso.

La selectividad y rendimiento de etileno se ven afectadas en menor medida que el del propileno, llegando incluso a disminuir para altas temperaturas de tratamiento. Esta diferencia se justifica en base a la atenuación del avance de reacción y al diferente efecto sobre olefinas con diferente reactividad (el propileno es más reactivo). En consecuencia, la selectividad de propileno depende de la extensión o avance de la reacción y es mayor para bajas conversiones.

Destaca la elevada selectividad de la fracción C_{5+} obtenida con esta familia de catalizadores que se favorece significativamente al igual que el propileno a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento in situ con vapor. Esta corriente es de carácter olefínico (compuesta mayoritariamente por pentenos) y podría recircularse al reactor con objeto de aumentar en mayor medida el rendimiento de propileno, ya que está formada por compuestos susceptibles de craqueo que podrían participar en la interconversión de las olefinas mediante reacciones de oligomerización-craqueo.

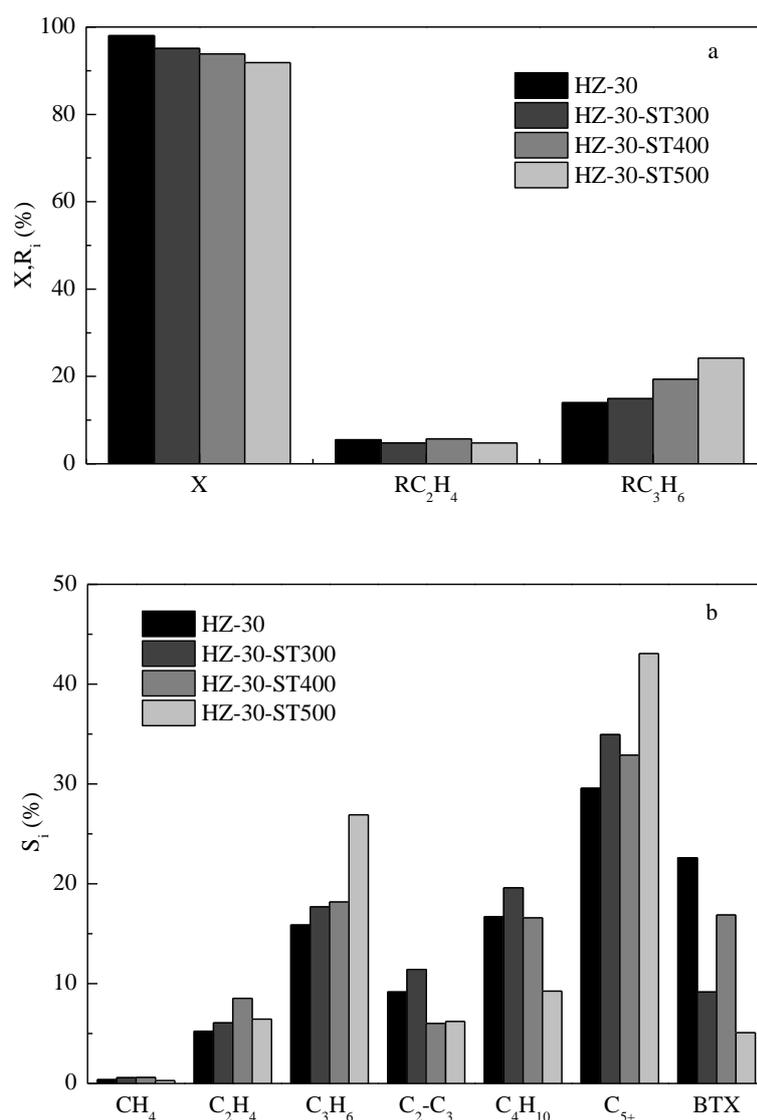


Figura 23. Efecto del tratamiento in situ con vapor a distintas temperaturas de la zeolita HZSM-5 sobre la conversión de butenos, rendimiento de propileno y etileno (a) y selectividad de agrupaciones de productos (b), a tiempo cero. Condiciones: 500 °C, $W/F_{B0} = 0,32 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$, $P_B = 1,35 \text{ bar}$.

En lo que respecta a la evolución con el tiempo de los índices de reacción (Figura 24), los catalizadores sometidos a tratamiento in situ con vapor muestran una mejora en la estabilidad respecto al catalizador de referencia así como en el rendimiento de propileno. Según Zhao y cols. (2007), la estabilidad de la zeolita sometida a este tratamiento puede deberse a que durante el proceso de craqueo de olefinas, el aluminio estructural (TFAL) se transforma en especies de EFAL y PFAL, las cuales siguen siendo activas para la producción de propileno. Los resultados aquí mostrados de las Figuras 11, 12 y 23 avalan esta explicación.

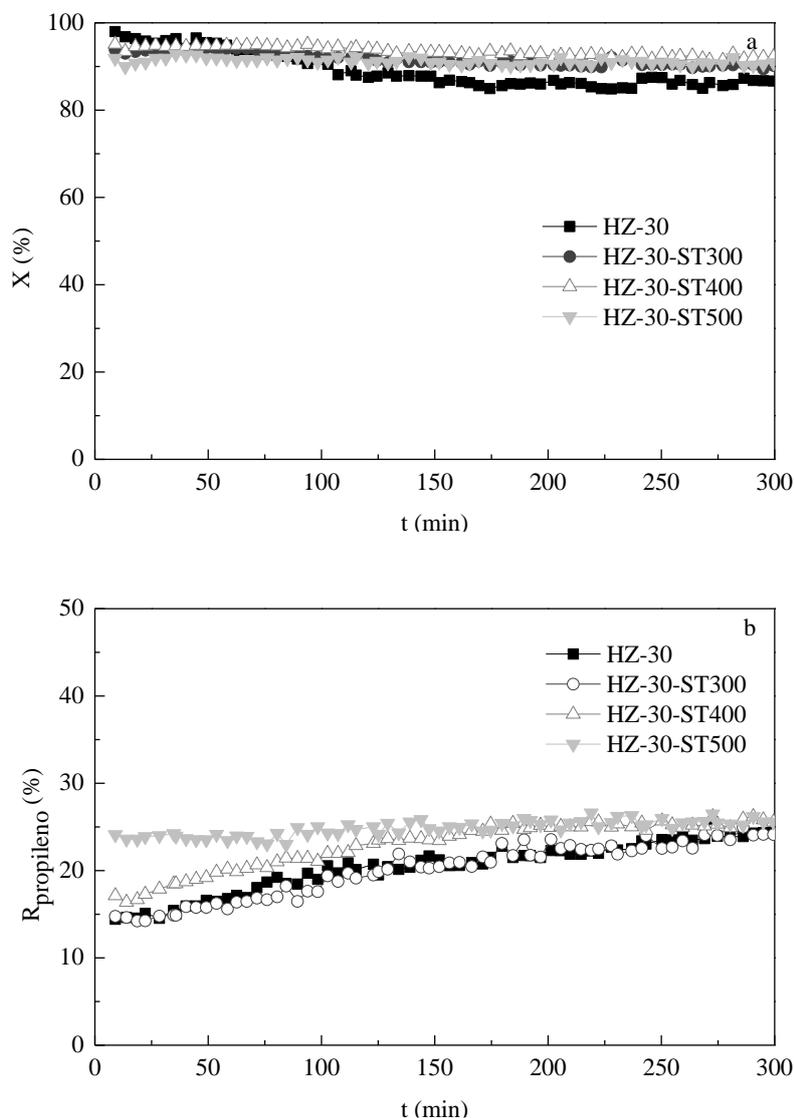


Figura 24. Efecto del tratamiento in situ con vapor a distintas temperaturas de la zeolita HZSM-5 sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a) y del rendimiento de propileno (b). Condiciones: 500 °C, $W/F_{B0} = 0,32 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$, $P_B = 1,35 \text{ bar}$.

Por otro lado los catalizadores de zeolitas modificadas presentan menores contenidos de coque a los obtenidos con el catalizador de referencia: HZ-30 (3,7 % en peso) > HZ-30-ST300 (3,2 % en peso) > HZ-30-ST400 (2,9 % en peso) > HZ-30-ST500 (2,5 % en peso). Relacionando estos resultados con las propiedades ácidas de los catalizadores, puede atribuirse la menor deposición del coque a la eliminación parcial de centros fuertemente ácidos, que suprimen en cierta medida las reacciones bimoleculares involucradas en la formación del coque, en particular la transferencia de hidrógeno (Zhao y cols., 2007; Guisnet y cols., 2009).

En la Figura 25 se muestran las curvas TPO del catalizador HZ-30 desactivado y de los catalizadores modificados mediante tratamiento in situ con vapor. En todos los perfiles TPO se pueden diferenciar dos picos, correspondientes a coques de distinta naturaleza: el coque I, que

quema a temperaturas de ~ 500 °C y el coque II, que quema a temperaturas superiores a ~ 550 °C). El coque tipo I, de fácil combustión, puede asociarse a un coque con mayor relación H/C, poco desarrollado (hidrogenado), que ha alcanzado un limitado grado de condensación hacia estructuras poliaromáticas desde estructuras alifáticas. También, puede entenderse que este tipo de coque se deposita preferentemente en los mesoporos del catalizador (externamente a los cristales de zeolita, en la bentonita y alúmina que configuran la matriz del catalizador). En las condiciones estudiadas, el coque tiene un origen catalítico y se forma en el interior de los canales de los cristales de la zeolita mediante reacciones de condensación activadas por los centros ácidos (Guisnet y cols., 2009). La fracción del coque que no queda atrapada es desplazada hacia el exterior de los canales por el flujo de gas, ocupando los meso- y macroporos de la matriz, donde debido a la reducida acidez, el desarrollo de este coque (tipo I) es consecuencia de etapas de condensación favorecidas por la elevada temperatura. El coque tipo II corresponde a la fracción de coque retenida en los microporos, con una composición más desarrollada y poliaromática, desarrollo que estará favorecido por una elevada densidad de centros ácidos fuertes y por la existencia intersecciones más amplias entre los microporos (Wang y Manos, 2007).

En la Figura 25 se observa en primer lugar, como según se aumenta la temperatura del tratamiento in situ con vapor ocurre una disminución en la deposición de coque (menor área bajo la curva) y en segundo lugar que el pico para el coque de tipo II, se desplaza ligeramente hacia una menor temperatura de combustión, lo cual indica que la evolución del coque en los microporos es atenuada al disminuir la acidez.

Es destacable que los catalizadores desactivados HZ-30-ST300 y HZ-30-ST500 muestran una proporción similar de ambos tipos de coque I y coque II, en comparación con el catalizador de referencia HZ-30 donde predomina el coque tipo II. Esto puede ser debido al mayor volumen de mesoporos de estos catalizadores (Tabla 3) que favorece la migración del coque depositado en los microporos hacia el exterior de los cristales de la zeolita favoreciendo la estabilidad de los catalizadores ya que se limita el bloqueo de los microporos por coque. Este efecto no es observable para el catalizador HZ-30-ST400 que presenta únicamente fracción de coque tipo II y sin embargo presenta una elevada estabilidad. En definitiva, el tratamiento con vapor favorece la menor proporción del coque II que al encontrarse en contacto con los centros activos del catalizador, desactiva en mayor medida que el coque I. Esto explicaría la mayor estabilidad del catalizador HZ-30-ST500 evidenciada en la Figura 24.

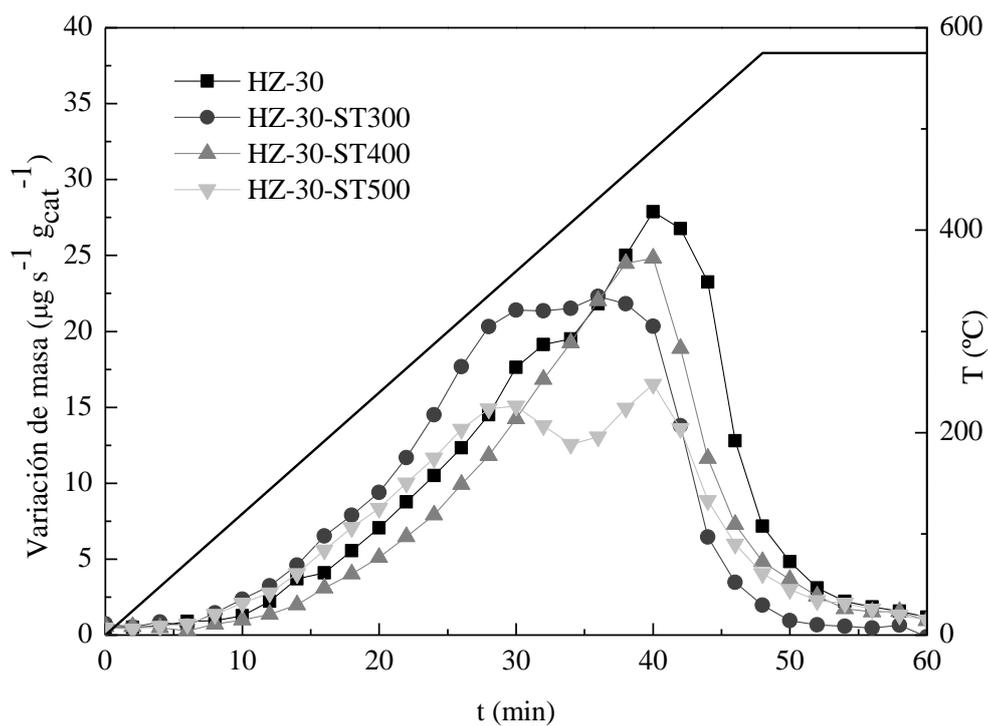


Figura 25. Curva TPO del coque depositado sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ y modificadas mediante tratamiento in situ con vapor en la transformación de 1-buteno. Condiciones: $500\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F_{B0} = 0,32\text{ g}_{\text{catalizador}}\text{ h}(\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$, $P_B = 1,35\text{ bar}$.

5. CONCLUSIONES

En función de los resultados se han establecido las siguientes conclusiones:

Sobre el método de preparación de los catalizadores

El tratamiento in situ con vapor de la zeolita HZMS-5, es un tratamiento menos severo que el habitual y además, más sencillo, ya que reduce los inconveniente del difícil control de las condiciones (temperatura, caudal de vapor y tiempo) del tratamiento convencional.

Se ha comprobado que la matriz (bentonita y alúmina) en la que se diluye la fase activa (25 % en peso) es la que aporta gran parte de los mesoporos, contribución que será la misma para todos los catalizadores siempre y cuando se reproduzca el método de preparación del catalizador final y además ofrece la ventaja de que no disminuye la superficie específica relativa a la fase activa.

Sobre la caracterización de los catalizadores

El tratamiento in situ con vapor a temperaturas de 300-400-500 °C no produce una variación apreciable en la estructura cristalina de la zeolita (caracterizada por DRX). No obstante, cabe remarcar una ligera disminución del tamaño de cristal con el aumento de la temperatura de tratamiento in situ con vapor.

En lo que se refiere al estudio por RMN, en todas las zeolitas se puede observar que el pico mayoritario corresponde a TFAL¹. Un aumento de la temperatura del tratamiento con vapor produce una disminución de la proporción de la banda de TFAL¹ respecto a las de TFAL² y EFAL de lo cual se deduce que el tratamiento con vapor reduce las especies accesibles TFAL¹. Para el caso de ²⁹Si se observa la existencia de un pico mayoritario Q⁴. A su vez aparece un hombro que corresponde a una coordinación Q₄ con un vértice de OAl. Se aprecia que conforme aumenta la temperatura del tratamiento con vapor y particularmente a 500 °C, este hombro decrece coincidiendo con un ataque de las especies OAl, lo cual ayuda a la desaluminación.

Estas modificaciones también alteran la estructura porosa de la zeolita, provocando un ligero aumento de la superficie BET así como del volumen de mesoporos.

Una herramienta adecuada para controlar la acidez es la relación de SiO₂/Al₂O₃, ya que al aumentar esta relación se disminuye la acidez total y a su vez la fuerza ácida de los centros fuertes. Las modificaciones mediante tratamiento in situ con vapor también resultan eficaces de cara a disminuir la acidez total y en menor medida, reducir la fuerza ácida. Siendo el tratamiento más severo el tratamiento a 500 °C, donde la acidez total disminuye un 23 %.

Sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores

El ajuste de la relación SiO₂/Al₂O₃ es adecuado para controlar la selectividad olefinas y por lo tanto la de propileno. Al aumentar la relación se aumenta la selectividad de propileno, ya que se disminuyen las reacciones de transferencia de hidrógeno y aromatización (relacionadas con los centros ácidos fuertes), aunque a su vez se reduzca la conversión.

Respecto a las modificaciones, la conversión de butenos disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura del tratamiento in situ con vapor. Esto es debido a la correspondiente disminución de la acidez. El rendimiento de propileno aumenta debido a la atenuación de las reacciones secundarias de aromatización y transferencia de hidrógeno aumentando significativamente la selectividad de propileno hasta 27 % (HZ-30-ST500) en comparación con el catalizador sin modificar 16 % (HZ-30).

A su vez, estas modificaciones mejoran notablemente la estabilidad de los catalizadores, que presentan una menor deposición de coque, que preferentemente está localizado en los mesoporos del catalizador.

6. NOMENCLATURA

a, b, c	Parámetros de celda, Å
d_c	Tamaño de dominio coherente de difracción (cristal), nm
d_p	Diámetro medio de poro, Å
F_0, F_i, F	Caudal molar de butenos en la entrada del reactor; de la agrupación de productos i y de butenos a la salida del reactor, respectivamente, $\text{mol}_{\text{CH}_2} \text{h}^{-1}$
k	Factor de forma de Scherrer
n	Coordinación de la esfera del Si
P	Presión, atm
P_B	Presión parcial de buteno, bar
P_0	Presión de vapor del adsorbato, atm
R_i	Rendimiento de la agrupación de productos i
S_{BET}	Superficie específica BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$S_{\text{microporos}}$	Superficie microporos $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
S_i	Selectividad de la agrupación de productos i
T	Temperatura, °C
t	Tiempo de reacción, min
V_{ads}	Volumen adsorbido, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
$V_{\text{mesoporos}}$	Volumen de mesoporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
$V_{\text{microporos}}$	Volumen de microporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
W	Masa de catalizador, g
W/F_{B0}	Tiempo espacial referido a butenos, $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$
X	Conversión de butenos

Abreviaturas

ABE	Acetona: Butanol: Etanol
ABS	Polímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno
BTX	Aromáticos (Benceno, Tolueno y Xilenos)
CMHC	Craqueo combinado de metanol e hidrocarburos
DME	Dimetil éter
DRX	Difracción de Rayos X
HDPE, LDPE	Polietileno de alta y baja densidad
MOC	Craqueo oxidativo de metano
RMN	Resonancia magnética nuclear
MtBE	Metil tert-butil éter
ODPH	Proceso de deshidrogenación oxidativa de parafinas
PVC	Policlorovinilo
TMS	Tetrametilsilano
TPD	Desorción a temperatura programada
TPO	Oxidación a temperatura programada
t-BA	Terc-butilamina

Símbolos griegos

β	Anchura a media altura del máximo de difracción de la muestra
$\epsilon_{a,b,c}$	Error en la medida de los parámetros de celda a, b o c.
λ	Longitud de onda de la radiación utilizada en DRX
θ	Posición de la reflexión

7. BIBLIOGRAFÍA

Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Vivanco, R.; Olazar, M.; Bilbao, J., Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. *Applied Catalysis A: General* 2005, 283, (1-2), 197-207

Al-Dughaiter, A. S.; de Lasa, H., HZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios. Characterization and NH₃ desorption kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014, doi: 10.1021/ie4039532.

Almutairi, S. M. T.; Mezari, B.; Pidko, E. A.; Magusin, P. C. M. M.; Hensen, E. J. M., Influence of steaming on the acidity and the methanol conversion reaction of HZSM-5 zeolite. *Journal of Catalysis* 2013, 307, (0), 194-203.

Benito, P. L.; Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J., Deposition and characteristics of coke over a H-ZSM5 zeolite-based catalyst in the MTG process. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1996, 35, (11), 3991-3998.

Botas, J. A.; Serrano, D. P.; García, A.; De Vicente, J.; Ramos, R., Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni- and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite. *Catalysis Today* 2012, 195, (1), 59-70.

Coelho, A.; Caeiro, G.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Ramôa Ribeiro, F., 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 -Effect of reaction conditions. *Fuel* 2013, 111, (0), 449-460.

Corma, A.; Mengual, J.; Miguel, P. J., Steam catalytic cracking of naphtha over ZSM-5 zeolite for production of propene and ethene: Micro and macroscopic implications of the presence of steam. *Applied Catalysis A: General* 2012, 417-418, (0), 220-235.

Chae, H.-J.; Song, Y.-H.; Jeong, K.-E.; Kim, C.-U.; Jeong, S.-Y., Physicochemical characteristics of ZSM-5/SAPO-34 composite catalyst for MTO reaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2010, 71, (4), 600-603.

Epelde, E.; Gayubo, A.; Olazar, M.; Bilbao, J.; Aguayo, A., Intensifying propylene production by 1-butene transformation on a K modified HZSM-5 zeolite catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014a, 53, 4614-4622.

Epelde, E.; Gayubo, A. G.; Olazar, M.; Bilbao, J.; Aguayo, A. T., Modified HZSM-5 zeolites for intensifying propylene production in the transformation of 1-butene. *Chem. Eng. J.* 2014b, 251, (0), 80-91.

Firoozi, M.; Baghalha, M.; Asadi, M., The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction. *Catalysis Communications* 2009, 10, (12), 1582-1585.

Gayubo, A. G.; Valle, B.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J., Attenuation of catalyst deactivation by cofeeding methanol for enhancing the valorisation of crude bio-oil. *Energy and Fuels* 2009, 23, (8), 4129-4136.

Groen, J. C., L. A. A. Peffer, y cols. (2004). "Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241 (1-3): 53-58

Guisnet, M.; Costa, L.; Ramôa Ribeiro, F., Prevention of zeolite deactivation by coking. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2009, 305, (1-2), 69-83.

Hunger, M., *Solid-State NMR Spectroscopy. Zeolite Characterization and Catalysis*, Chester, A. W.; Derouane, E. G., Eds. Springer Netherlands: 2010; pp 65-105.

IZA (International Zeolyst Atlas), 2014, <http://www.iza-structure.org/databases/>

Jin, L.; Hu, H.; Zhu, S.; Ma, B., An improved dealumination method for adjusting acidity of HZSM-5. *Catalysis Today* 2010, 149, (1-2), 207-211.

Jung, J.; Kim, T.; Seo, G., Catalytic cracking of n-octane over zeolites with different pore structures and acidities. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2004, 21, (4), 777-781.

Kissin, Y. V., Chemical mechanisms of catalytic cracking over solid acidic catalysts: alkanes and alkenes. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 2001, 43, (1-2), 85-146.

Kumar, S.; Sinha, A. K.; Hegde, S. G.; Sivasanker, S., Influence of mild dealumination on physicochemical, acidic and catalytic properties of H-ZSM-5. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2000, 154, (1-2), 115-120.

Lin, B.; Zhang, Q.; Wang, Y., Catalytic conversion of ethylene to propylene and butenes over H-ZSM-5. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 48, (24), 10788-10795.

Lin, L.; Qiu, C.; Zhuo, Z.; Zhang, D.; Zhao, S.; Wu, H.; Liu, Y.; He, M., Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-butene to propene over ZSM-5. *Journal of Catalysis* 2014, 309, 136-145.

Mazoyer, E.; Szeto, K. C.; Merle, N.; Norsic, S.; Boyron, O.; Basset, J. M.; Taoufik, M.; Nicholas, C. P., Study of ethylene/2-butene cross-metathesis over W-H/Al₂O₃ for propylene production: Effect of the temperature and reactant ratios on the productivity and deactivation. *Journal of Catalysis* 2013, 301, (0), 1-7.

Menon, V.; Rao, M., Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science* 2012, 38, 522-550.

Merat, L. M. O. C.; Gil, R. A. S. S.; Guerra, S. R.; Dieguez, L. C.; Caldarelli, S.; Eon, J. G.; Ziarelli, F.; Pizzala, H. I. n., A spectroscopic probe for combined acid and redox properties in acid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, 272, (1-2), 298-305.

Nexant. (2012). "Evolving propylene sources-solution to supply shortageswww.chemsystems.com."

Niwa, M.; Sota, S.; Katada, N., Strong Brönsted acid site in HZSM-5 created by mild steaming. *Catalysis Today* 2012, 185, (1), 17-24.

Ong, L. H.; Dömök, M.; Olindo, R.; van Veen, A. C.; Lercher, J. A., Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, 164, (0), 9-20.

Plotkin, J., The changing dynamics of olefin supply/demand. *Catalysis Today* 2005, 106, (1-4), 10-14.

Ren, T.; Patel, M. K.; Blok, K., Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. *Energy* 2008, 33, (5), 817-833.

Triantafillidis, C. S.; Vlessidis, A. G.; Nalbandian, L.; Evmiridis, N. P., Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 2001, 47, (2-3), 369-388.

Tsunoda, T.; Sekiguchi, M., The Omega process for propylene production by olefin interconversion. *Catalysis Surveys from Asia* 2008, 12, (1), 1-5.

Tzoulaki, D.; Jentys, A.; Pérez-Ramírez, J.; Egeblad, K.; Lercher, J. A., On the location, strength and accessibility of Brönsted acid sites in hierarchical ZSM-5 particles. *Catalysis Today* 2012, 198, (1), 3-11.

Wan, J.; Wei, Y.; Liu, Z.; Li, B.; Qi, Y.; Li, M.; Xie, P.; Meng, S.; He, Y.; Chang, F., A ZSM-5-based catalyst for efficient production of light olefins and aromatics from fluidized-bed naphtha catalytic cracking. *Catalysis Letters* 2008, 124, (1), 150-156.

Wang, B.; Manos, G., A novel thermogravimetric method for coke precursor characterisation. *Journal of Catalysis* 2007, 250, (1), 121-127.

Webb, P. A.; Orr, C. Analytical methods in fine particle technology. 1997. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA U.S.A.

Xue, N.; Chen, X.; Nie, L.; Guo, X.; Ding, W.; Chen, Y.; Gu, M.; Xie, Z., Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5. *Journal of Catalysis* 2007, 248, (1), 20-28.

Zhao, G.; Teng, J.; Xie, Z.; Jin, W.; Yang, W.; Chen, Q.; Tang, Y., Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene. *Journal of Catalysis* 2007, 248, (1), 29-37

Zhu, X.; Liu, S.; Song, Y.; Xu, L., Catalytic cracking of C₄ alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al₂ ratios. *Applied Catalysis A: General* 2005, 288, (1-2), 134-142.