



ZTF-FCT



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE
COMBUSTIBLES POR
OLIGOMERIZACIÓN DE BUTENOS
SOBRE CATALIZADORES DE ZEOLITA
HZSM-5**

TESIS DOCTORAL

Marta Díaz Muñoz

Julio, 2019

(c)2019 MARTA DIAZ MUÑOZ



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE
COMBUSTIBLES POR
OLIGOMERIZACIÓN DE BUTENOS
SOBRE CATALIZADORES DE ZEOLITA
HZSM-5**

MEMORIA

**Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química
presenta**

Dña. Marta Díaz Muñoz

Leioa, Julio de 2019

AGRADECIMIENTOS

Y... por dónde empiezo? Esa fue la pregunta que me hice el primer día que empecé con el doctorado, miles de preguntas me venían a la cabeza y, gracias a grandes compañeros, que luego se convirtieron en grandes amigos, como Elena, Aitor, Eva y José, supe cómo afrontar el día a día. Gracias a ellos y a otros compañeros como Mikel, Ainara y Paula supe cómo “sobrevivir” a los comienzos en el labo, algo que todos y cada uno de nosotros hemos tenido que pasar, como Fran y Naiara a los que tuve la suerte de compartir el inicio de su andadura en el largo y tedioso camino que supone el realizar una tesis doctoral.

También agradecer a mis directores de tesis Javi y Andrés, a los que de vez en cuando les volvía un poco locos, pero solo un poco.

Sobre todo quiero agradecer a la persona que supo ver en mi un potencial que ni yo fui capaz de ver, que me enseñó que la química es y será la ciencia por excelencia; a J. A. Villanueva, fuiste un gran profesor que supo inculcar a sus alumnos su gran pasión, y la mía.

También agradecer a toda mi familia su apoyo, y por último, pero no por ello menos importante a Oscar, por su inmensa paciencia.

Y por último para todos aquellos que me leáis, doctores o proceso de ello, no desesperéis, no decaigáis, la tesis es un camino muy largo lleno de altibajos, pero al final ese camino llega a su fin. Nunca olvidéis que sois diferentes, no olvidéis de lo que sois capaces de hacer, aunque a veces flaqueéis siempre habrá gente como mi equipazo de las lanzaderas que supo recordarme de lo que soy capaz.

No os rindais, llegará un día en el que encontréis vuestro lugar, solo tenéis que seguir luchando por ello y confiar en vosotros mismos.

ÍNDICE

OBJETIVOS.....	1
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE OLEFINAS LIGERAS.....	8
1.1.1. Tecnologías desde fuentes fósiles	10
1.1.1.1. Craqueo con vapor	10
1.1.1.2. Craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)	11
1.1.1.3. Deshidrogenación de parafinas	12
1.1.1.4. Interconversión de olefinas	13
1.1.1.5. Craqueo catalítico de parafinas	15
1.1.1.6. Olefinas a partir de gas de síntesis	15
1.1.1.7. Transformación de metano	19
1.1.2. Técnicas desde fuentes sostenibles	21
1.1.2.1. Olefinas desde biomasa.....	21
1.1.2.2. Olefinas desde residuos de la sociedad de consumo.....	26
1.2. TECNOLOGÍAS DE OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS LIGERAS	28
1.2.1. UOP	29
1.2.1.1. Proceso CatPoly	29
1.2.1.2. Proceso de alquilación indirecta (InAlk) y Catolene	31
1.2.2. Mobil	32
1.2.2.1. Proceso MOGD	32
1.2.2.2. Proceso OCD	35
1.2.2.3. Proceso EMOGAS	35
1.2.2.4. Proceso Octol	36
1.2.3. IFP/Axens.....	36
1.2.3.1. Procesos Selectopol y Polynaphtha	36
1.2.3.2. Proceso Dimersol.....	36
1.2.4. Fortum. Proceso NExOCTANE	38
1.2.5. Snamprogetti/CDTECH. Proceso Dimers	38
1.2.6. Shell. Proceso SHOP	39

1.3. CATALIZADORES Y CONDICIONES DE REACCIÓN.....	40
1.3.1. Catalizadores sólidos de ácido fosfórico	40
1.3.2. Resinas ácidas	41
1.3.3. Materiales mesoporosos	43
1.3.4. Diferentes zeolitas	45
1.3.4.1. Zeotipos 1D.....	46
1.3.4.2. Zeotipos 2D	48
1.3.4.3. Zeotipos 3D	48
1.3.5. Zeolita HZSM-5	50
1.3.5.1. Comportamiento general en la oligomerización.....	51
1.3.5.2. Adecuación de las propiedades físicas	52
1.3.5.3. Adecuación de la acidez	54
2. EXPERIMENTAL	61
2.1. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS ...	61
2.1.1. Descripción del equipo de reacción	61
2.1.1.1. Sistema de alimentación	61
2.1.1.2. Sistema de reacción	61
2.1.1.3. Sistema de control	64
2.1.2. Análisis de los productos	65
2.1.2.1. Compuestos gaseosos	65
2.1.2.2. Compuestos líquidos	69
2.1.3. Destilación simulada (SIMDIS)	74
2.1.4. Cálculo del índice de octano	76
2.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	77
2.2.1. Zeolita HZSM-5	77
2.2.1.1. Incorporación de metales por intercambio iónico.....	78
2.2.1.2. Incorporación de metales por impregnación a humedad incipiente.....	79
2.2.2. Obtención del catalizador	80
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	85
2.3.1. Propiedades químicas y estructurales	85
2.3.1.1. Espectroscopia de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma (ICP-AES).....	85
2.3.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	86

2.3.1.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	87
2.3.2. Propiedades texturales	88
2.3.3. Propiedades ácidas	88
2.3.3.1. Acidez total y distribución de fuerza ácida.....	88
2.3.4. Análisis de la naturaleza y el contenido de coque	91
2.3.4.1. Combustión a temperatura programada (TPO).....	91
2.3.4.2. Extracción del coque soluble	92
2.3.4.3. Combustión a temperatura programada acoplada a MS espectroscopia infrarroja simultanea (FTIR-TPO) ..	93
3. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES	97
3.1. PROPIEDADES FÍSICAS	97
3.2. PROPIEDADES QUÍMICAS Y ESTRUCTURALES	103
3.2.1. Contenido metálico de las zeolitas	103
3.2.2. Especies metálicas en las zeolitas	104
3.2.3. Cristalinidad de las zeolitas	105
3.2.4. Morfología y dispersión metálica en las zeolitas	108
3.3. PROPIEDADES ÁCIDAS	111
3.3.1. Acidez total y distribución de fuerza ácida	111
3.3.1.1. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	111
3.3.1.2. Efecto de la incorporación de Fe, Co y Ni	115
3.3.2. Naturaleza de los centros ácidos (Brönsted y Lewis)	119
4. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN	127
4.1. ASPECTOS GENERALES	128
4.1.1. Variables de operación	128
4.1.2. Índices de reacción	129
4.2. TEMPERATURA	133
4.2.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero	133
4.2.2. Estabilidad del catalizador.....	137
4.3. PRESIÓN	142
4.3.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero	142
4.3.2. Estabilidad del catalizador.....	144
4.4. PRESIÓN PARCIAL DE 1-BUTENO.....	146
4.4.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero	146

4.4.2. Estabilidad del catalizador.....	148
4.5. TIEMPO ESPACIAL.....	150
4.5.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero	150
4.5.2. Estabilidad del catalizador.....	154
4.6. PROPIEDADES DEL PRODUCTO COMO COMBUSTIBLE.....	159
4.6.1. Presión casi atmosférica	159
4.6.2. Resultados a presión.....	160
5. EFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR.....	169
5.1. RELACION $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ DE LA ZEOLITA HZSM-5	169
5.1.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero	169
5.1.2. Estabilidad del catalizador.....	174
5.1.3. Propiedades de los combustibles	180
5.2. INCORPORACIÓN DE METALES EN LA ZEOLITA HZSM-5.....	182
5.2.1. Incorporación de Fe	182
5.2.1.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero.....	182
5.2.1.2. Estabilidad de los catalizadores	186
5.2.2. Incorporación de Co	191
5.2.2.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero.	191
5.2.2.2. Estabilidad de los catalizadores	195
5.2.3. Incorporación de Ni	199
5.2.3.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero.....	199
5.2.3.2. Estabilidad del catalizador	202
5.2.4. Propiedades de los combustibles	206
5.2.5. Relación del comportamiento y propiedades de los catalizadores	209

6. DESACTIVACIÓN Y REGENERABILIDAD DE LOS CATALIZADORES	213
6.1. DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES.....	213
6.1.1. Propiedades físicas.....	213
6.1.1.1. Efecto de la relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃ de la zeolita.....	213
6.1.1.2. Efecto de las condiciones de reacción	215
6.1.2. Acidez.....	217
6.1.2.1. Efecto de la relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃ de la zeolita.....	217
6.1.2.2. Efecto de las condiciones de reacción	219
6.2. CONTENIDO Y COMPOSICIÓN DEL COQUE.....	220
6.2.1. Diferentes fracciones de coque	220
6.2.1.1. Metodología del análisis TG-TPO.....	220
6.2.1.2. Efecto de la relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃ de la zeolita	224
6.2.1.3. Efecto de las condiciones de reacción	227
6.3. ESTRUCTURA Y DESARROLLO DEL COQUE	232
6.3.1. TPD de N ₂	232
6.3.2. GC/MS del coque soluble.....	235
6.3.3. Espectroscopía FTIR y análisis combinado TPO-FTIR.....	237
6.4. REGENERABILIDAD DEL CATALIZADOR	241
7. MODELADO CINÉTICO.....	247
7.1. ANTECEDENTES EN LA BIBLIOGRAFÍA	247
7.2. MODELO CINÉTICO CONVENCIONAL	253
7.2.1. Metodología de análisis de datos	253
7.2.1.1. Metodología general para reacciones catalíticas en fase gas	254
7.2.1.2. Cálculo de los parámetros cinéticos	257
7.2.1.3. Programa de simulación del reactor	261
7.2.2. Aplicación de la metodología convencional	262
7.2.2.1. Esquema de reacción y cinéticas de desactivación	262
7.2.2.2. Parámetros cinéticos	265
7.2.2.3. Ajuste a los resultados experimentales	266

7.3. MODELO CINÉTICO PROPUESTO (CONSIDERACIÓN DE LA CONDENSACIÓN)	269
7.3.1. Metodología	269
7.3.1.1. Balance de materia global	270
7.3.1.2. Balances de materia individuales	272
7.3.2. Importancia de la condensación	276
7.3.3. Parámetros cinéticos	280
7.3.4. Ajuste a los resultados experimentales	282
7.4. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN	286
8. RESUMEN	293
9. CONCLUSIONES	299
10. NOMENCLATURA	311
11. BIBLIOGRAFÍA	317
ANEXO A. IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS LÍQUIDOS	349
ANEXO B. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE OCTANO.....	355
ANEXO C. CONTROL DE LAS ETAPAS DIFUSIONALES. ...	357
ANEXO D. COMPROBACIÓN DEL INSIGNIFICANTE CRAQUEO TÉRMICO DEL n-BUTENO.....	363
ANEXO E. DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES CON METAL EN LA ZEOLITA.	365
ANEXO F. CONTENIDO Y COMPOSICIÓN DEL COQUE.....	369
ANEXO G. REGENERABILIDAD DE DIFERENTES CATALIZADORES.....	373
ANEXO H. RESULTADOS DE SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN A 10 h.....	377



Objetivos

OBJETIVOS

La industria del petróleo se enfrenta a numerosos retos en el marco de un futuro incierto en torno a la denominada transición energética. Para hacerlos frente adapta sus procesos hacia la producción de combustibles que han de satisfacer severos requerimientos medioambientales. Además, ha de intensificar la valorización de petróleo e incorporar nuevas alimentaciones a las unidades de refinería. Estas alimentaciones son derivadas de otras fuentes fósiles (carbón y gas natural), de fuentes sostenibles, como la biomasa, y de residuos de la sociedad de consumo, que como los plásticos y los neumáticos son producidos desde derivados de la propia industria del petróleo y cuya valorización supondrá sencillamente el reciclado de estos productos de consumo.

En este escenario, cobra un interés renovado la producción de combustibles mediante oligomerización de olefinas ligeras. Esta iniciativa, ya tuvo un importante impulso hace varias décadas para la valorización de fuentes fósiles alternativas al petróleo (como el carbón y especialmente el gas natural, de mayor disponibilidad). Así la oligomerización cubría una importante laguna como era el déficit en la producción de combustibles diesel de procesos como el MTG (metanol a gasolina) o la síntesis Fischer Tropsch, enfocados originalmente a la producción de gasolina desde carbón. En la actualidad, la oligomerización de olefinas ligeras tiene el atractivo industrial de diversificar las alternativas de valorización de las olefinas mediante la producción de combustibles para motores de gasolina y diesel, sin compuestos heteroatómicos y con una composición controlada, lo que es una solución realista para satisfacer la creciente demanda de combustibles de automoción y valorizar los excedentes de olefinas.

Además, la oligomerización tiene el atractivo de poner en valor a corto plazo los avances tecnológicos para la producción sostenible de olefinas desde biomasa, residuos de la sociedad de

consumo (plásticos neumáticos) y CO₂, así como para intensificar la explotación racional de las reservas de gas natural.

En esta tesis se ha abordado el estudio de la oligomerización de olefinas, teniendo en cuenta las importantes lagunas de conocimiento sobre el tema y que gran parte de los estudios de la bibliografía son parciales y aportan una información cualitativa. Así, es destacable la falta de modelos cinéticos que faciliten la simulación y optimización del proceso. Las razones de estas limitaciones en el conocimiento hay que relacionarlas con la dificultad de la experimentación a presión, y con la presencia de productos en fase gas y líquida en el medio de reacción. Otra causa es la complejidad del esquema de reacción, por la existencia de múltiples reacciones de oligomerización, craqueo, transferencia de hidrógeno, isomerización y otras. Además, es difícil el control y comprensión de fenómenos inevitables que condicionan los resultados, como la difusión de los componentes y la desactivación del catalizador.

En este escenario, **el objetivo de esta tesis ha sido el de alcanzar un notable conocimiento de la oligomerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos**. Para cumplir con este objetivo general se han abordado una serie de objetivos específicos, estudiados en cada uno de los Capítulos, tomando al 1-buteno como reactante modelo y con zeolita HZSM-5 como catalizador selectivo para la producción de nafta. El buteno es además la olefina ligera con menor interés como materia prima para otras aplicaciones como la producción de plásticos.

Los principales objetivos específicos de la tesis han sido:

- Explorar la capacidad de modificar las propiedades de catalizadores de zeolita HZSM-5 (estructura porosa y acidez) mediante la aglomeración de la zeolita en una matriz, selección

de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, e incorporación de diferentes contenidos de metales (Fe, Co, Ni).

- Determinar el efecto de las condiciones de operación (temperatura presión, tiempo espacial, presión parcial de reactante) sobre los rendimientos de las fracciones de productos, establecidas con la perspectiva de su incorporación en los pools de combustibles de refinería. Así las fracciones de producto estudiadas han sido principalmente, la nafta ($\text{C}_5\text{-C}_{11}$) y el gasoil ($\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$), si bien se han estudiado también fracciones intermedias como el queroseno. Se ha dedicado especial atención al efecto de la presión, por el interés de explorar las perspectivas de operar a presión atmosférica, aspecto poco estudiado en la bibliografía y que tiene un elevado interés en la actualidad, ante la disminución de la demanda de combustible diesel, y para la producción de gasolina “limpia”, con un coste de producción reducido.
- Determinar el efecto de las propiedades del catalizador sobre la conversión y rendimiento de las diferentes fracciones de productos, mediante una exploración detallada de la capacidad de los catalizadores de zeolita HZSM-5, preparados con zeolitas de diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e impregnadas con diferentes contenidos de metales (Fe, Co, Ni). Ampliando los aislados estudios de la bibliografía se explicarán los resultados, atendiendo al efecto de la composición del catalizador sobre sus propiedades, y prestando especial atención a la estructura porosa y a la acidez.
- Conocer las causas de la desactivación, estudiar la naturaleza y ubicación del coque en la estructura porosa y explicar el efecto de las propiedades de catalizador y de las condiciones de reacción en la desactivación, en base al mecanismo de formación y evolución del coque. Igualmente, y dada su importancia para la

viabilidad de utilización industrial de los catalizadores, ha sido un objetivo conocer su regenerabilidad, mediante su utilización en ciclos de reacción sucesivos, con combustión controlada del coque entre ciclos.

- Establecer un original modelo cinético para cuantificar la formación de las diferentes fracciones de productos. Este modelo (poco estudiado en la bibliografía) se establecerá para un reactor de lecho fijo isoterma, con la originalidad de considerar las circunstancias reales de la reacción y en particular el cambio de estado (de gas a líquido) de los productos en el medio de reacción. Como consecuencia del equilibrio G-L y de la dependencia de este con la temperatura y presión, habrá una diferente concentración en el medio gaseoso de los productos (en función de su volatilidad) siendo además presumiblemente poco activos los componentes en fase líquida. Establecer un modelo cinético que tenga en cuenta estas circunstancias termodinámicas, tiene interés no solo para esta reacción sino para otras de contacto G-L-S. Además, será interesante determinar las limitaciones de los modelos cinéticos convencionales de reacciones G-S en función de la presión de trabajo.

Por consiguiente, con esta tesis (pionera en el grupo de investigación en este tema, al que se quiere dar continuidad) se busca que el conocimiento adquirido cubra los aspectos fundamentales de la reacción, referentes a la selección del catalizador, delimitación de las condiciones óptimas de reacción para diferentes objetivos, modelado cinético y control de la desactivación del catalizador, lo que servirá de base para futuros estudios encaminados a objetivos más finalistas.



Capítulo I

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de combustibles se enfrenta a varios retos, en relación con el agotamiento de los hidrocarburos fósiles, el encarecimiento de su precio, las fluctuaciones de la demanda y los efectos medioambientales derivados de las emisiones. La oligomerización de olefinas ligeras, y especialmente las obtenidas a partir de fuentes alternativas al petróleo, se presenta como una atractiva alternativa para la obtención de hidrocarburos con puntos de ebullición y composición adecuadas para su incorporación a los *pools* de gasolina, jet fuel y diésel. En la Tabla 1.1 se han relacionado las principales propiedades de estos combustibles.

Tabla 1.1. Propiedades de los combustibles de automoción.

	Gasolina	Jet fuel	Diesel
Formula química	C ₅ -C ₁₂	C ₈ -C ₁₄	C ₁₂ -C ₂₀
Punto de ebullición (°C)	-1-216	150-300	126-385
Límite de ignición (%)	0.6-7.5	1-6	1.4-7.6
Potencia calorífica (kJ/kg)	41660	42800	43470
Temperatura de autoignición (°C)	246-280	>220	210
Número octano	95-98	-	30
Número cetano	-	-	40-55
Contenido en azufre (ppm)	10	3	10

Además, si las olefinas se obtienen a partir de fuentes sostenibles (biomasa y plásticos usados), los combustibles producidos por oligomerización carecerán de azufre y nitrógeno, con la consiguiente ventaja para cumplir la legislación sobre emisiones. A continuación, se pasará revista al estado actual de

conocimiento de las dos etapas implicadas en esta estrategia, la producción sostenible de olefinas ligeras y su oligomerización.

1.1. PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE OLEFINAS LIGERAS

En el esquema de la Figura 1.1 se muestran las diferentes rutas de producción de olefinas ligeras. Las rutas industriales de mayor producción son el craqueo con vapor de naftas (específica para la producción de etileno) y el craqueo catalítico de gasoil de vacío en unidades FCC (Sadrameli, 2015; 2016; Fakhroleslam y Sadrameli, 2019). Sin embargo, desde el punto de vista de la sostenibilidad, despiertan un gran interés y están en fase de desarrollo, procesos con menores requerimientos energéticos y menor emisión neta de CO₂, como los procesos MTO (metanol a olefinas) y MTP (metanol a propileno), también implantados industrialmente (Tian y cols., 2015), el DTO (dimetil éter (DME) a olefinas) (Pérez-Uriarte y cols., 2016a) y el CTO (clorometano a olefinas), valorizando metano (Gamero y cols., 2015). El interés de los procesos MTO y DTO es mayor si para la producción del metanol o DME se valoriza biomasa, residuos de la sociedad de consumo (residuos orgánicos, plásticos y neumáticos usados o lodos de depuradora). Además, la síntesis de metanol y en mayor medida del DME, son también rutas viables para la valorización del CO₂ a gran escala, co-alimentado con el gas de síntesis (Ateka y cols., 2016).

Los procesos catalíticos mencionados están sujetos a una continua innovación para satisfacer la creciente demanda de olefinas y para adecuarse a las tendencias de la demanda. Así, el crecimiento anual de la demanda de etileno en la UE se estima en el 3-5 %, mientras que la previsión para el propileno es del 5-7 %, alcanzándose 126 millones de t para el año 2025 (Galadima y Muraza, 2016).

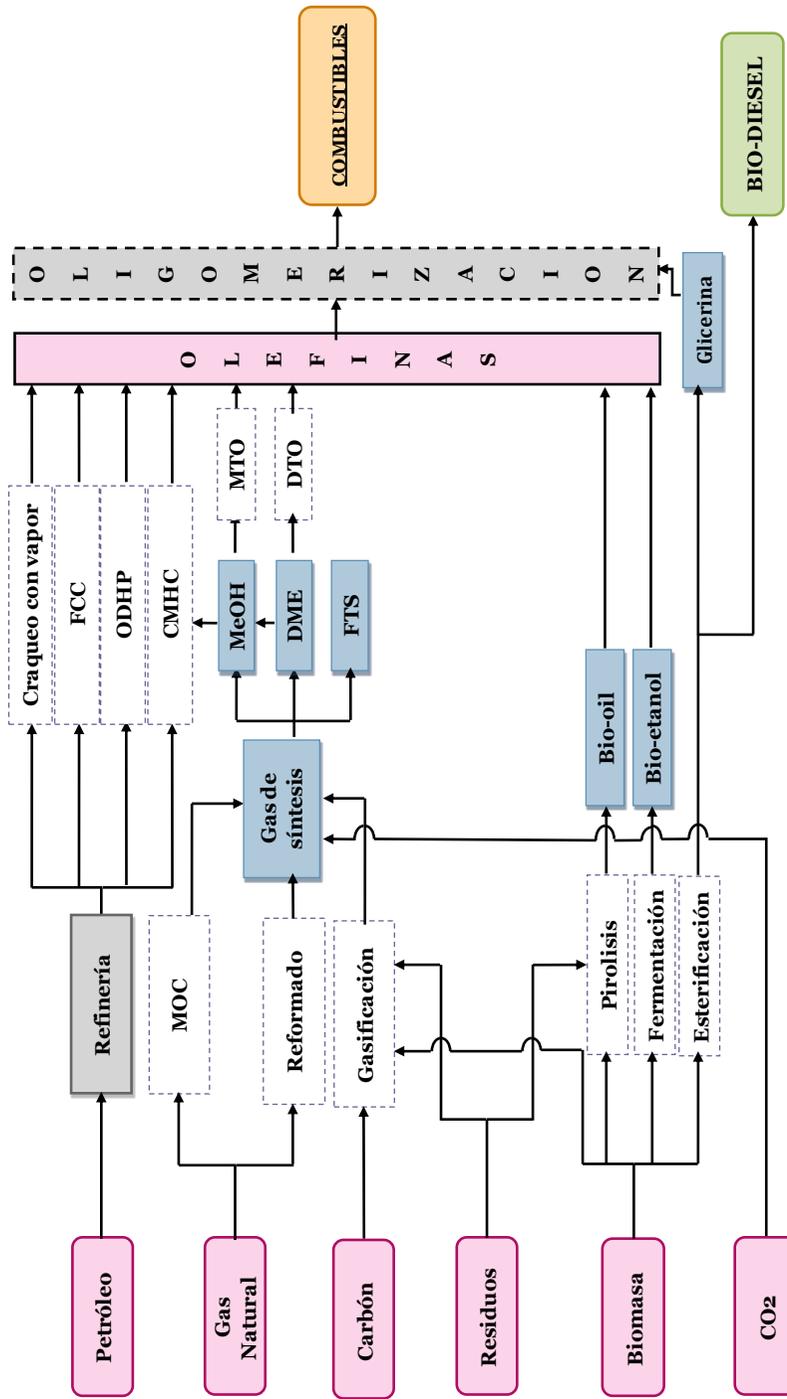


Figura 1.1. Procesos para la obtención de olefinas (adaptado de Pérez-Urriarte, 2015 y Muraza, 2015).

Actualmente hay un déficit en la producción de propileno, lo que ha impulsado las iniciativas de: i) obtención selectiva de propileno en los diferentes procesos implantados (Blay y cols., 2018); ii) interconversión de olefinas ligeras (Epelde, 2013).

Este déficit de la oferta de propileno, junto con la creciente implantación de unidades de craqueo de vapor (con producción mayoritaria de etileno), debido a la disponibilidad de las alimentaciones de etano y propano (componentes del gas natural) (Mazoyer y cols., 2013; Galadima y Muraza, 2016), permiten considerar al etileno como un excedente para ser valorizado mediante oligomerización. Igualmente, los butenos de la corriente de olefinas de las unidades FCC son excedentes, al cesar su utilización en la producción de metil tert-butil éter (MtBE) (Mahdi y Muraza, 2016).

1.1.1. Tecnologías desde fuentes fósiles

1.1.1.1. Craqueo con vapor

El craqueo térmico con vapor de hidrocarburos es el proceso de mayor implantación industrial para la producción de olefinas ligeras (Alotaibi y cols., 2018). Es un proceso muy endotérmico, que se realiza a elevada temperatura (750-850 °C), con una relación vapor/hidrocarburo en el intervalo 0.2-1, y con tiempos de residencia inferiores a 1 s. La incorporación de un catalizador de zeolita HZSM-5 es una iniciativa adecuada para disminuir la temperatura de craqueo y aumentar la relación propileno/etileno (Corma y cols., 2012; Sedighi y cols., 2013).

El consumo energético global del proceso es de 12-18 GJ t⁻¹, y presenta una elevada emisión de CO₂ (Ren y cols., 2008). La alimentación habitual en Estados Unidos y Oriente Medio es de parafinas ligeras (etano, propano y butano, y mezclas), mientras que en la UE la alimentación es líquida (nafta y gasóleos). La tendencia,

impulsada por el aumento de las reservas de gas natural (que contiene un 11 % en vol. de etano) y por la depreciación del etano, es la utilización de esta parafina gaseosa como materia prima (Brujininx y Weckhuysen, 2013; Zhang y cols., 2018a). Las mejoras tecnológicas del proceso han estado encaminadas a disminuir la formación de coque, mediante la utilización de un catalizador ácido (para disminuir la temperatura de reacción) o la separación de las fracciones pesadas de la alimentación, craqueando con vapor únicamente la fracción ligera y utilizando un catalizador para la fracción pesada (Corma y cols., 2017; Alotaibi y cols., 2018).

1.1.1.2. Craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)

Tienen una importancia creciente en las previsiones de producción de olefinas, las unidades de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), con una gran capacidad instalada (14 millones de barriles/día) y una gran versatilidad para la alimentación, que pueden ser fracciones habituales de las unidades de destilación de petróleo (gasóleo de vacío, VGO) o corrientes de refinería de interés secundario (residuo atmosférico y de vacío, gasóleo de coque, aceite de ciclo ligero) (Zhang y cols., 2018a). Además, está contrastada la capacidad de las unidades FCC para incorporar como alimentaciones aceites vegetales, y líquido de pirólisis rápida de biomasa (bio-oil), de plásticos poliolefínicos y de neumáticos (Ibarra y cols., 2016; Rodríguez y cols., 2019a,b). Resulta clave para la producción de olefinas, la incorporación de la zeolita HZSM-5 como aditivo del catalizador (de zeolita HY), con un rendimiento de propileno del 3-6 % (dependiendo de la alimentación), debido a su particular selectividad de forma y a la reducida capacidad de transferencia de hidrógeno de los centros ácidos (Wojciechowski y Corma, 1986; Arandes y cols., 2000). Entre las innovaciones de diseño de la unidad FCC para aumentar el rendimiento de olefinas ligeras, principalmente de propileno, cabe señalar la utilización de

un segundo reactor (riser) en paralelo para craquear la nafta recirculada desde el primer reactor (Corma y cols., 2017).

1.1.1.3. Deshidrogenación de parafinas

La producción de olefinas ligeras por deshidrogenación de parafinas fue una iniciativa propuesta en 1930, y que se implantó en la segunda guerra mundial con catalizadores de Cr-Al₂O₃ para la producción de butenos, que luego eran dimerizados a octenos y estos hidrogenados a octanos, utilizados como combustible de aviación. Actualmente, el 5 % de la producción mundial de olefinas se obtiene por esta vía, para la valorización de las parafinas ligeras del gas natural. Los procesos comercializados son muy endotérmicos, con un elevado consumo energético, con la consiguiente emisión de CO₂ y rápida desactivación del catalizador por coque (Sanfilippo y Miracca, 2006).

Las mejoras de los procesos (Olusola y cols., 2016) persiguen disminuir los requerimientos energéticos, con el desarrollo de nuevos reactores y catalizadores. Los catalizadores de Pt-Sn soportados sobre materiales amorfos (Al₂O₃ o SiO₂) o zeolitas (ZSM-5 o SAPO-34) son considerados muy adecuados por su estabilidad (Zhu y cols., 2014). Las principales innovaciones en el diseño del reactor son: i) el reactor fluidizado de dos zonas, de forma que en la segunda tiene lugar la combustión del coque que se deposita en la primera (Gascón y cols., 2005); ii) el reactor de membrana de Pd-Ag, para desplazar el equilibrio termodinámico mediante la separación del H₂ del medio de reacción (Montesinos y cols., 2015). La deshidrogenación oxidativa del etano a etileno (proceso ODE), co-alimentando O₂, permite alcanzar una elevada conversión, a baja temperatura (300-400 °C), con menor requerimiento energético y sin formación de coque (Zhang y cols., 2018a). También ha recibido atención la utilización de CO₂ como comburente alternativo al O₂ (Figura 1.2) (Mukherjee y cols., 2016; Nowicka y cols., 2018).

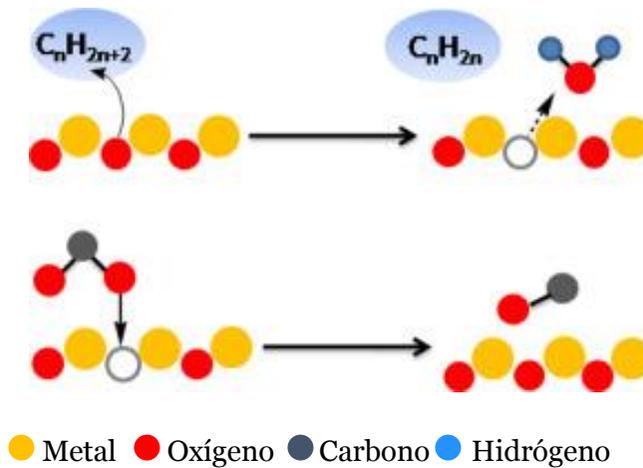


Figura 1.2. Deshidrogenación oxidativa de parafinas a olefinas (adaptado de Mukherjee y cols., 2016).

1.1.1.4. Interconversión de olefinas

Los procesos para cambiar la composición de corrientes de olefinas, aumentando la concentración de las de mayor interés (generalmente propileno), se pueden agrupar en: i) metátesis, ii) oligomerización-craqueo y iii) craqueo de olefinas superiores (Blay y cols., 2018).

Los procesos de metátesis contribuyen al 4 % de la producción actual de propileno. El 1-buteno (que isomeriza a 2-buteno) y el etileno (co-alimentado para evitar la formación de 2-penteno a partir de 1- y 2-buteno) se convierten en propileno sobre un catalizador de Mo o W (Mazoyer y cols., 2013). Las tecnologías desarrolladas son (Mol, 2004; Huang y cols., 2006): la conversión de olefinas (OCT), de ABB Lummus Global, la metátesis de olefinas (OMT) de Sinopec, y el proceso Meta-4 de IFP-CPC. También se está estudiando la auto-metátesis de 1-buteno (Liu y cols., 2009), la metátesis de pentenos (Ibrahim y cols., 2017) y el craqueo selectivo de hexenos y su posterior integración en unidades de metátesis (Blay y cols., 2017), debido a la mayor disponibilidad de estas alimentaciones en las refinerías.

La interconversión de olefinas ligeras C_2 - C_4 , mediante la oligomerización-craqueo es una iniciativa adecuada para maximizar la producción de propileno tratando las corrientes de olefinas excedentes de unidades FCC y de otros procesos como el MTO (Li y cols., 2018a; Abdalla y cols., 2017). Epelde y cols. (2014a-d) han propuesto el esquema cinético de la Figura 1.3, con 1-buteno como reactante, para un catalizador de zeolita HZSM-5 (con 1 % de K).

Recibe un creciente interés la conversión directa de etileno a propileno (proceso ETP) estudiada con catalizadores de zeolitas microporosas, como la HZSM-5 modificada con P y por tratamiento con vapor (Epelde y cols., 2014c), y mesoporosas, como la SZ-13 (Jun y cols., 2016) y la MCM-41 con incorporación de Ni (Alvarado Perea y cols., 2017).

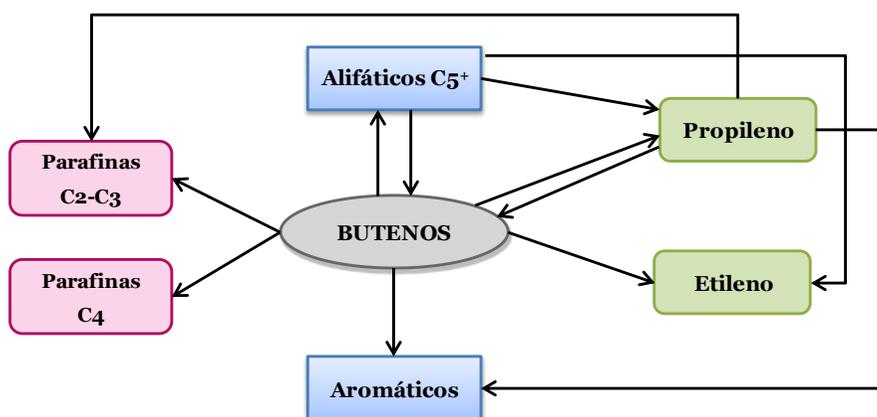


Figura 1.3. Esquema de reacción de la conversión del 1-buteno sobre catalizador de zeolita HZSM-5 (Epelde y cols., 2014a).

El Proceso de Craqueo de Olefinas (OCP) intensifica la producción de olefinas ligeras (particularmente de propileno), al convertir la corriente de olefinas C_4 - C_8 de diferentes procesos (MTO, FCC, craqueo térmico de naftas, unidad de coque) (von Aretin y cols., 2017; Huang y cols., 2015). Las diferentes tecnologías (reactor

de lecho fluidizado con circulación de catalizador, reactores de lecho fijo adiabáticos en ciclos de reacción-regeneración) utilizan catalizadores de zeolita HZSM-5 (Tsunoda y Sekiguchi, 2008; Tian y cols., 2015; Blay cols., 2017).

1.1.1.5. Craqueo catalítico de parafinas

Las parafinas son subproductos de los procesos catalíticos de producción de combustibles y materias primas de la industria petroquímica (como olefinas y aromáticos). Su interés comercial es limitado, debido a su poca reactividad (principalmente el butano) y bajo índice de octano. El craqueo catalítico de parafinas ha sido estudiado tradicionalmente en el contexto del craqueo de alimentaciones complejas en las unidades FCC, pero actualmente, y en línea con la intensificación de la valorización de corrientes secundarias de refinería, se estudia el craqueo catalítico de las parafinas C₄-C₇ con la intención de establecer un proceso específico para la producción selectiva de olefinas (Hou y cols., 2017; Cordero-Lanzac y cols., 2018; Feng y cols., 2018; Li y cols., 2018a). El craqueo de n-butano sobre zeolita HZSM-5 ha sido estudiado por Mier y cols. (2010a). La co-alimentación de metanol con n-butano, permite operar en régimen autotérmico, y las sinergias de los mecanismos de reacción de la parafina y el alcohol, contribuyen a aumentar la selectividad de olefinas y a atenuar la formación de coque (Mier y cols., 2010b).

1.1.1.6. Olefinas a partir de gas de síntesis

Gas natural como materia prima. La actual ruta de producción industrial de olefinas desde gas de síntesis, es el proceso MTO, vía reformado del gas natural y síntesis de metanol (Tian y cols., 2015). El interés de este proceso ha aumentado ante la disponibilidad de gas natural (Figura 1.4).

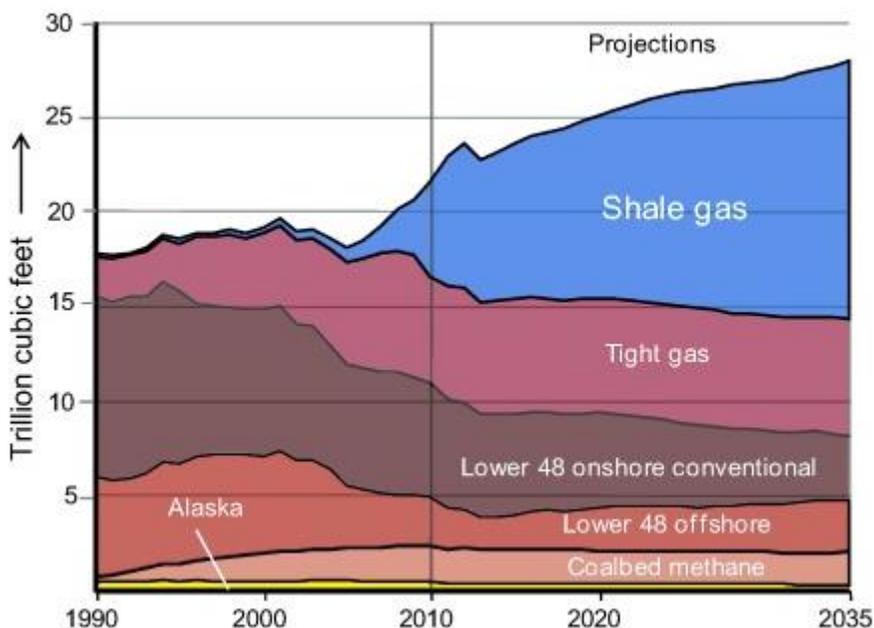


Figura 1.4. Disponibilidad prevista de gas natural en USA (Bruijninx y Weckhuysen, 2013).

Además, los procesos MTO y MTP reciben una gran atención por su capacidad de valorizar a gran escala (vía gasificación y síntesis de metanol) otras fuentes alternativas al petróleo, fósiles (carbón), renovables (biomasa) y residuos de la sociedad de consumo (plásticos, neumáticos, lodos de depuradora).

Procesos MTO y MTP. La tecnología del proceso MTO, consiste en reactores de lecho fluidizado burbujeantes en las unidades de reacción y de regeneración, entre las que circula el catalizador. Es fruto de innovaciones la tecnología originalmente propuesta por la Mobil para producción de gasolina (proceso MTG) (Stöcker, 2010). La implantación comercial en Noruega, mediante el proceso UOP/Norcks Hydro se realizó utilizando gas natural como materia prima y con catalizador de SAPO-34 (Olsbye y cols., 2012). En la actualidad la mayor producción corresponde a unidades

implantadas en China con una tecnología y catalizador similares (Tian y cols., 2015).

Entre las modificaciones del catalizador de SAPO-34 para mejorar su estabilidad y la selectividad de olefinas (en particular de propileno), destacan: i) disminución del tamaño de cristal (Álvaro-Muñoz y cols., 2013; Askari y cols., 2016); ii) incorporación de metales (Mg, Ni, Co, Ce, Fe, Ag, K, Mn) (Wang y cols., 2017; Akhounadzadeh y cols., 2018; Mirza y cols., 2018; Sadeghpour y cols., 2018); iii) adecuación de las condiciones de preparación (*templates*, tiempo y temperatura de cristalización) (Álvaro-Muñoz y cols., 2012; Guo y cols., 2018; Liu y cols., 2018); y, iv) post-tratamientos para generar mesoporosidad, por desilicación (Jin y cols., 2018), entre otros. Como alternativa se ha propuesto el SAPO-18 (estructura AEI), isomorfo del SAPO-34 (CHA), con menor desactivación y menor coste de preparación (Aguayo y cols., 2005b; Martínez-Franco y cols., 2016; Alvaro-Muñoz y cols., 2015). Otra atractiva iniciativa es la utilización de catalizadores compuestos, SAPO-18/SAPO-34 (Xu y cols., 2017; Smith y cols., 2015), o SAPO-34/HZSM-5 (Mohammadkhani y cols., 2016; Liu y cols., 2017), buscando una estructura porosa jerarquizada.

El proceso Lurgi MTP, sobre zeolita HZSM-5, es una alternativa al proceso MTO para aumentar el rendimiento de propileno. Comprende cuatro etapas: i) reformado autotérmico de gas natural a gas de síntesis; ii) síntesis de metanol; iii) deshidratación del metanol a DME (reactor adiabático de lecho fijo, con γ -Al₂O₃); iv) transformación en olefinas de la mezcla correspondiente al equilibrio termodinámico a 380 °C (metanol, 32 % en volumen; DME, 34 % y; H₂O, 34 %). La conversión del metanol es superior al 90 %, con rendimientos del 70 % de propileno y del 26 % de gasolina (Koempel y Liebner, 2007). Desde 2009 está operativa una planta de estas características en Irán, para producir 100 mil t de olefinas al año.

Proceso DTO. El DME es una alternativa al metanol, con ventajas desde la perspectiva de la sostenibilidad, por el menor impacto medioambiental de su manejo y por las ventajas termodinámicas en su síntesis directa respecto a la síntesis de metanol, que facilita la conversión de CO₂ co-alimentado con el gas de síntesis (Ateka y cols., 2018a,b). Los estudios de la síntesis directa de DME están orientados a mejorar la estabilidad del catalizador bifuncional, mediante originales configuraciones como la *core-shell* (Sánchez-Contador y cols., 2019) y al diseño de nuevos reactores, que como los de membrana reduzcan las limitaciones termodinámicas de la etapa de reacción limitante (la síntesis de metanol) (Rodríguez-Vega, 2019).

Los estudios en la bibliografía sobre el proceso DTO utilizan catalizadores similares a los del MTO: SAPO-34 y -18 (Gao y cols., 2017; Hirota y cols., 2016), zeolita HZSM-5 (Al-Dughaiter y de Lasa, 2014; Pérez-Uriarte y cols., 2016b; Kolesnichenko y cols., 2018) y sus modificaciones con La o Ca, (Bakare y cols., 2018), y otros catalizadores, como las zeolitas MCM-48 (Lallemand y cols., 2007) y EU-1 (Ahmed y cols., 2015), así como catalizadores compuestos: EU-1/ZSM-48 (Ahmed y cols., 2018), AEI/CHA (Zhao y cols., 2017) y SAPO-34/ZrO₂ (Lee y cols., 2014). Por otro lado, el esquema de reacción de la conversión de DME en hidrocarburos (Figura 1.5) es similar al de conversión del metanol (Pérez-Uriarte, 2015), si bien la reactividad del DME para la formación de olefinas como productos primarios es mayor que la de metanol, y también es mayor la desactivación del catalizador, porque la formación de coque es favorecida por la menor concentración de H₂O en el medio de reacción (Pérez-Uriarte y cols., 2017).

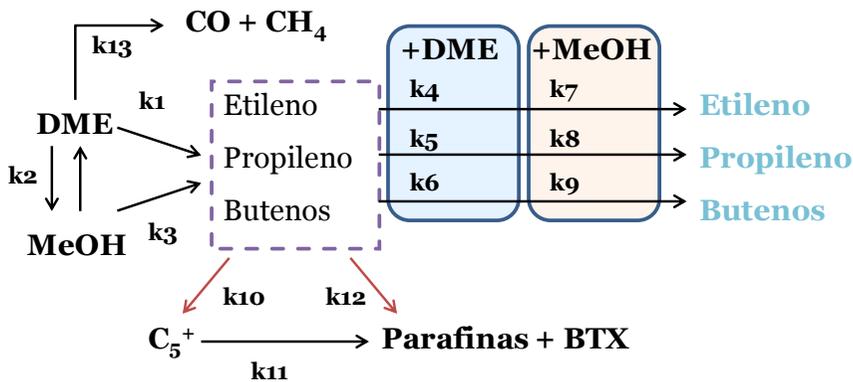


Figura 1.5. Esquema de reacción de la conversión de DME en hidrocarburos (Pérez-Uriarte y cols., 2016c).

Proceso de síntesis Fischer-Tropsch (FTS) adaptado. El proceso FTS convierte directamente el gas de síntesis en olefinas en una etapa. La amplia distribución de productos, de tipo Anderson-Schulz-Flory (ASF), fruto de un mecanismo de polimerización, puede dirigirse hacia la producción selectiva de hidrocarburos (gasolina, diésel) o de olefinas ligeras, dependiendo de las condiciones de operación, relación H₂/CO en la alimentación y catalizador. La selectividad de olefinas exige trabajar a mayor temperatura y menor presión que en el proceso FTS convencional, con el inconveniente de un aumento de la producción de metano. Los catalizadores de Fe y Co son muy activos y selectivos a olefinas ligeras (Schneider y cols., 2018) y esta selectividad aumenta con promotores como el Mn (Zhu y cols., 2018). Como soporte se utiliza Al₂O₃ y recientemente nanotubos de carbono (Gu y cols., 2018) y grafito (Ni y cols., 2018).

1.1.1.7. Transformación de metano (directa y *via* halogenación)

La conversión directa de metano, *via* acoplamiento oxidativo (proceso OCM), se ha estudiado preferentemente orientada a la producción de etileno (Brujicnix y Weckhuysen, 2013; Galadima y Muraza, 2016; Obradovic y cols., 2016; Amghizar y cols., 2017). Los

estudios se centran en las mejoras de las propiedades de los catalizadores (Li/MgO; Mn-Na₂WO₄/SiO₂) (Arndt y cols., 2011; Elkins y cols., 2015) y en la configuración del reactor (lecho fijo, fluidizado, de membrana) para la consecución de reducidos tiempos de residencia y el control de la temperatura, porque la reacción es fuertemente exotérmica (Amghizar y cols., 2017).

La poca reactividad del metano es una limitación que puede ser soslayada mediante halogenación, obteniendo un producto muy reactivo. Así, el metano es convertido en clorometano por hidrocloración catalítica y el clorometano, tal como han establecido Gamero y cols. (2018) (Figura 1.6) se transforma en hidrocarburos sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 y SAPO-n, mediante el mecanismo de *pool* de hidrocarburo, con formación de olefinas ligeras como productos primarios, y con etapas de reacción secundarias, también similares a las de conversión de metanol (Nilsen y cols., 2009; Olsbye y cols., 2011; Xu y cols., 2012). Las principales diferencias respecto a la transformación de metanol son: i) una menor reactividad del clorometano; ii) una desactivación por coque más rápida, por la no existencia de H₂O en el medio de reacción; iii) limitación de la temperatura máxima a 400 °C, para evitar la desactivación irreversible, por formación de AlCl₃ y consiguiente desaluminización de la zeolita (Ibáñez y cols., 2016). Los resultados son esperanzadores respecto a la utilización de una tecnología de reacción similar a la del proceso MTO, aunque con las adecuadas medidas para retener el HCl subproducto, que sería recirculado al reactor de hidrocloración (Gamero y cols., 2015; 2018).

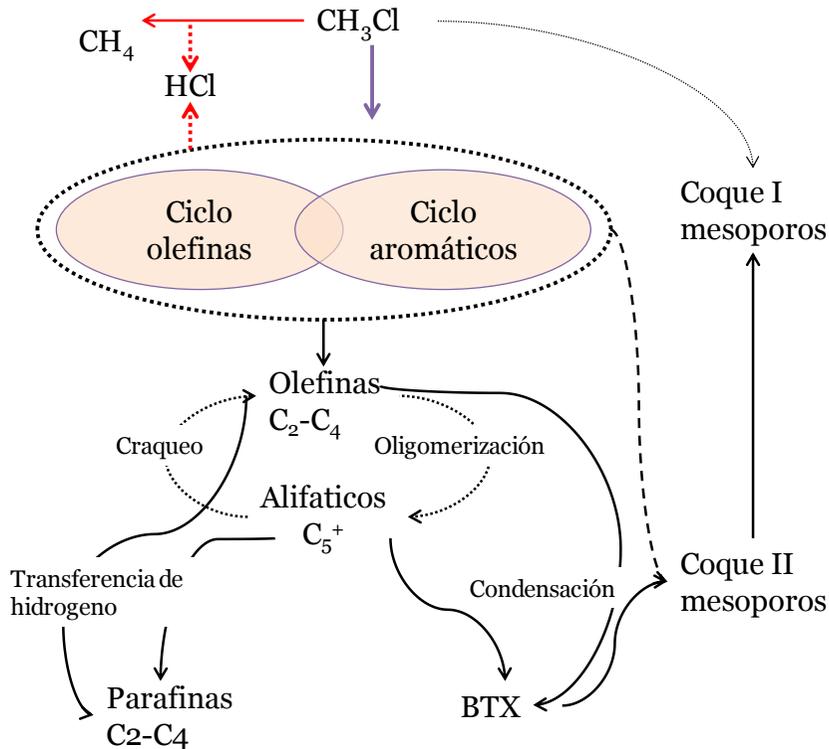


Figura 1.6. Mecanismo de reacción para la conversión de clorometano a olefinas (Gamero y cols., 2018).

1.1.2. Tecnologías desde fuentes sostenibles

1.1.2.1. Olefinas desde biomasa

Las rutas de obtención de olefinas a partir de biomasa se pueden clasificar de acuerdo con la etapa de tratamiento de la biomasa, en (Gamero, 2013; Chiericato y cols., 2016): i) obtención directa, por craqueo térmico o catalítico; ii) conversión de oxigenados obtenidos *via* gasificación y síntesis (metanol, DME), anteriormente comentada; iii) conversión de bio-etanol y otros alcoholes obtenidos por fermentación; y iv) conversión de bio-oil, obtenido por pirólisis rápida.

Pirólisis y craqueo catalítico de biomasa. La pirólisis o degradación térmica en ausencia de oxígeno, a presión atmosférica y temperatura moderada (400-600 °C), y en particular utilizando catalizadores, es uno de los procesos más energéticamente eficientes para la valorización de la biomasa (Carlson y cols., 2011; Zhang y cols., 2018b) y ha alcanzado un elevado nivel de desarrollo con diferentes tecnologías de reacción (Butler y cols., 2013; Likun y cols., 2017; Hu y cols., 2017). Si bien la deshidratación-craqueo, con un catalizador *in situ* en el reactor de pirolisis, es eficaz para mejorar la calidad del bio-oil para su uso como combustible y/o posterior valoración mediante procesos catalíticos, la producción de olefinas C₂-C₄ apenas alcanza un rendimiento del 9 % (Olazar y cols., 2000; Atutxa y cols., 2005). Este rendimiento de olefinas aumenta mediante el craqueo catalítico en línea de los volátiles que emanan del reactor de pirólisis (Asadieraghi y cols., 2015).

Los principales estudios del craqueo catalítico *in situ* o *ex situ* utilizan zeolitas HZSM-5 (Shao y cols., 2018), bien puras o modificadas con diferentes metales (Mg, K, Fe, Zr, Co, Ga, Ni, La) siendo para algunos autores la incorporación de Fe la más eficaz para favorecer la selectividad de olefinas ligeras (Huang y cols., 2012a,b; Zhang y cols., 2013, 2015; Li y cols., 2016).

El craqueo catalítico de aceites vegetales (cuyo esquema de reacción se muestra en la Figura 1.7) tiene menores dificultades que el de las diferentes formas de biomasa lignocelulósica. Botas y cols. (2012) han comprobado la elevada selectividad de olefinas de la zeolita HZSM-5 modificada con Ni, en la transformación de aceite de soja, con un rendimiento del 33 % de olefinas C₂-C₄. La deposición de coque es atenuada con zeolitas nanocristalinas o de estructura porosa jerarquizada (Botas y cols., 2014).

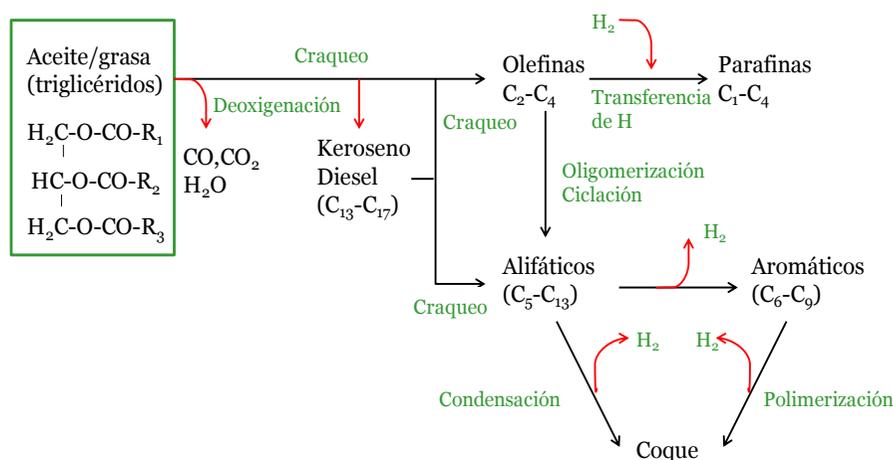


Figura 1.7. Esquema de las reacciones en el craqueo de aceites vegetales (adaptado de Botas y cols., 2014).

Igualmente, Li y cols. (2016) han comprobado la capacidad de craqueo de aceites residuales de cocina, con catalizadores de La/ZSM-5 (6 % en La₂O₃), obteniendo a 600 °C una selectividad de olefinas ligeras del 26 %, correspondiente principalmente a propileno (10.4 %) y butenos (9.5 %). Estos aceites vegetales también pueden ser co-alimentados a las unidades de craqueo con vapor (Zámostný y cols., 2012; Ng y cols., 2016).

Conversión de bio-etanol y otros alcoholes. La conversión de bioetanol recibe una gran atención (Yasuda y cols., 2015; Li y cols., 2016; Rossetti y cols., 2017) y es considerada como uno de los procesos básicos de la bio-refinería, por el potencial del bio-etanol como combustible y materia prima. Sin embargo su implantación a gran escala requiere la producción desde biomasa lignocelulósica, aún limitada tecnológicamente (Posada y cols., 2013). Sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 y por encima de 300 °C el etanol se deshidrata rápidamente a etileno (proceso BTE), que forma hidrocarburos superiores mediante reacciones de oligomerización-craqueo, con reacciones secundarias de isomerización, alquilación y aromatización, que contribuyen a disminuir la selectividad de

olefinas (Figura 1.8). La obtención selectiva de olefinas (proceso BTO) requiere moderar la fuerza ácida de la zeolita HZSM-5, modificándola con P, Na, Zr, Sr, Ni, Ga o La (Liu y cols., 2010; Gayubo y cols, 2010a; Inaba y cols., 2012; Li y cols., 2016) o mediante tratamiento alcalino (Gayubo y cols. 2010b, 2012). También puede actuarse sobre la selectividad de forma de la zeolita HZSM-5 para aumentar la selectividad de olefinas y de propileno (Phung y cols., 2015; Chinniyomphanich y cols., 2016; Wang y cols., 2018).

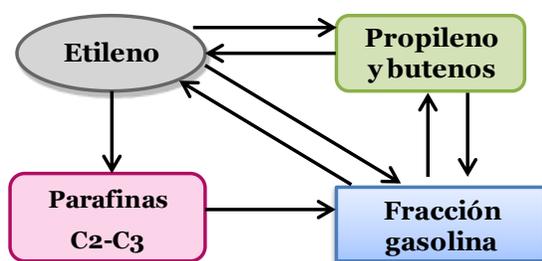


Figura 1.8. Esquema de reacción de la conversión de etileno (producto de la deshidratación de bio-etanol) en olefinas e hidrocarburos superiores (Gayubo y cols., 2010b).

El producto de la tradicional fermentación acetobutílica (ABE), con una relación acetona: butanol: etanol = 3: 6: 1, también puede craquearse para la obtención de olefinas, si bien este objetivo se ha estudiado con el craqueo individual de cada uno de los componentes (Konno y cols., 2014; Taniguchi y cols., 2016; Tang y cols, 2018). Otros alcoholes derivados de la biomasa, como el glicerol (subproducto de la producción de biodiesel), también pueden craquearse para la obtención de olefinas, con un buen comportamiento de la zeolita Cu/HZSM-5 (Zakaria y cols., 2012, 2013; Chistyakov y cols., 2016).

Conversión de bio-oil. Las rutas de valorización del bio-oil son las que ofrecen las mejores perspectivas para la valorización de la biomasa a gran escala, y permiten la deslocalización de la etapa de pirólisis rápida. Huang y cols. (2012b) estudiaron diferentes catalizadores, obteniendo con la zeolita HZSM-5 un rendimiento de 0.22 kg de olefinas/kg de bio-oil y una conversión de 50.7 %. La selectividad de olefinas ligeras sigue el siguiente orden decreciente con otras zeolitas: SAPO-34 > MCM-41 > Y. Para evitar el problema de repolimerización de los derivados de la pirólisis de la lignina, que conforman la lignina pirolítica que desactiva el catalizador y bloquea el reactor, es interesante la propuesta del proceso con dos etapas en serie (Figura 1.9) (Gayubo y cols., 2010c; Valle y cols., 2012). En la primera (en reactor de lecho fijo de esferas de vidrio y sin catalizador) se deposita la lignina pirolítica, y los oxigenados remanentes son transformados con elevado rendimiento de olefinas (45 %) en un reactor en línea, de lecho fluidizado y con un catalizador de zeolita HZSM-5.

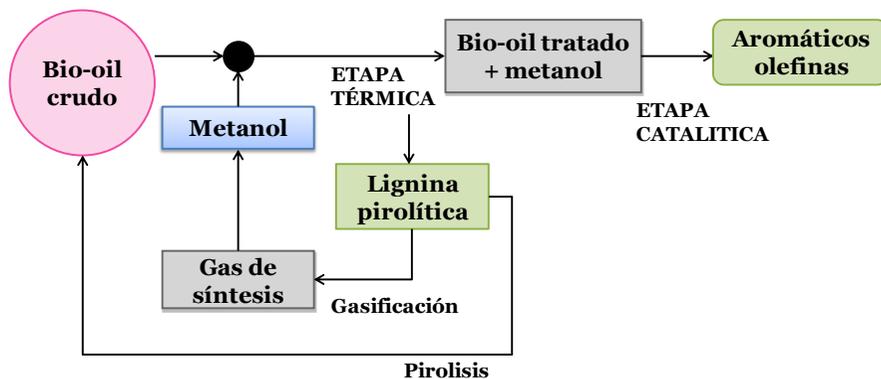


Figura 1.9. Proceso de dos etapas de obtención de olefinas desde bio-oil completo (Valle y cols., 2012)

Diferentes autores (Wang y cols., 2015; Zhang y cols., 2015) hacen hincapié en integrar este proceso de producción de olefinas, con la oligomerización de éstas para la producción sostenible de combustibles (gasolina, queroseno y diésel) a partir de bio-oil.

1.1.2.2. Olefinas desde residuos de la sociedad de consumo

Esta iniciativa, en el ámbito del concepto de la Refinería de Residuos, combina el interés de producción de olefinas ligeras, con la imperiosa necesidad de dar una solución a gran escala, mediante el reciclado terciario, al problema de vertido de residuos de la sociedad de consumo.

Valorización de plásticos (poliolefinas). La producción de plásticos ha ido en aumento desde el comienzo de su producción masiva en 1930, alcanzándose una producción mundial de casi 400 millones de toneladas en 2016, con un crecimiento anual del 4 % (López y cols., 2017). Los residuos plásticos recogidos suponen alrededor del 50 % de los plásticos producidos en la UE, de los cuales el 40 % se valoriza para obtención de energía, el 30 % se recicla y el 30 % se desecha. Los diferentes procesos termoquímicos para valorización de poliolefinas, orientados a la producción de olefinas, aromáticos o combustibles líquidos, y los avances en las tecnologías (reactores de lecho fijo, spouted bed, fluidizados, entre otros) y en los catalizadores (HZSM-5, H-Beta, HUSY, entre otros) han sido recopilados por Al-Salem y cols. (2017) y López y cols. (2017). Las principales tecnologías para la producción de olefinas (recuperación de los monómeros) son: i) la pirólisis rápida, por debajo de 550 °C y tiempos cortos de residencia, (Elordi y cols, 2009; Elordi y cols., 2011a); ii) la pirólisis catalítica, con el catalizador *in situ*, a 400-500 °C (Lin y cols., 2010; Elordi y cols., 2011a); iii) los procesos con dos etapas en línea, de pirólisis-craqueo catalítico de los volátiles (ceras) (Artetxe y cols., 2012a), y de pirólisis-craqueo térmico de los volátiles (a 500 y 900 °C, respectivamente) (Artetxe y cols., 2012b). Con esta estrategia se obtiene un rendimiento de olefinas C₂-C₄ del 76 % en masa (39.6 % de etileno, 19.2 % de propileno y 17.2 % de butenos).

Valorización de neumáticos. En este caso la pirólisis catalítica es considerada la mejor alternativa para la producción de olefinas (He y cols., 2018). Entre los catalizadores estudiados *in situ*, la zeolita HZSM-5 ofrece la mayor selectividad de olefinas (Qu y cols., 2006). Arabiourrutia y cols. (2008) y Olazar y cols. (2008) con un catalizador de zeolita HZSM-5 *in situ* en un reactor de *spouted bed* cónico, obtuvieron a 500 °C un rendimiento de olefinas C₂-C₄ del 14.5 % y rendimientos individuales: de etileno, 2.8 %, de propileno, 6.0 %, de butenos, 1.7 % y de 1,3-butadieno, 4.0 %. Se consigue mejorar la selectividad de olefinas, hasta ~30 %, mediante la utilización de nanozeolitas HZSM-5 y composites HZSM-5/ γ -Al₂O₃ (He y cols., 2018). También se han estudiado zeolitas USY (Shen y cols., 2007), y MCM-48 y MCM-41 modificadas con Ru (Düng y cols., 2009; Witpathomwong y cols., 2011). La conversión con dos etapas, de pirólisis-craqueo catalítico de los volátiles, se ha estudiado con dos reactores de lecho fijo (Williams y Brindle, 2002a, 2003; Shen y cols., 2006, 2007) y con un sistema fijo-fluidizado (Williams y Brindle, 2002b).

1.2. TECNOLOGÍAS DE OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS LIGERAS

La oligomerización de olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos) para la producción de combustibles y materias primas ha sido ampliamente estudiada, y está comercializada mediante tecnologías bien establecidas (Pujado y cols., 2006). En su origen, se utilizaron métodos térmicos (no catalíticos) para convertir las olefinas ligeras en productos de valor añadido (Egloff y cols., 1935) y fue a partir de 1935, con la propuesta del catalizador sólido de ácido fósforico (SPA) por Ipatieff y cols. (1935a,b) cuando se comercializó la primera tecnología catalítica para la producción de gasolinas. Desde finales de los años 1950 ha disminuido la producción de gasolina por oligomerización, pero se ha mantenido una actividad constante de los procesos, orientada progresivamente a producir destilados medios y valorizando las olefinas excedentes en refinería.

De las 650 refinerías en el mundo, se estima que solo el 9 % dispone de unidades de oligomerización (Nicholas, 2017), que convierten propileno, butenos o mezclas de ambos, con una capacidad de 67.5 millones de barriles/año, de destilados medios y de materias primas de la industria petroquímica, tales como alquilbencenos ramificados, fenoles alquilados y oxo-alcoholes. Las tecnologías implantadas industrialmente se resumen en la Tabla 1.2, ordenadas por el tipo de catalizador utilizado. Como puede observarse, la mayoría de los procesos están dirigidos a la producción de gasolina, siendo CatPoly el proceso de mayor implantación.

A continuación, se hace una breve descripción de las diferentes tecnologías, ordenadas por el licenciatario (en ocasiones un consorcio de entidades) y en el Apartado 1.3 se hace un análisis de los principales avances en el plano científico, dirigidos principalmente a la mejora de los catalizadores.

Tabla 1.2. Tecnologías de oligomerización de olefinas ligeras (De Klerk y Furimsky, 2010; Lavrenov y cols., 2016).

Catalizador	Tecnología	Proveedor	Combustible
Catalizador sólido de ácido fosfórico (SPA)	CatPoly	UOP	Gasolina
	InAlk	UOP	Gasolina
Zeolita ZSM-5	MOGD	Exxon Mobil	Gasolina, diésel
	COD	PetroSA	diésel
Zeolita ZSM-22	EMOGAS	Exxon Mobil	Gasolina, diésel/Jet fuel
Silica-alumina amorfa	Selectopol	IFP, Axens	Gasolina
	Polynaphtha	IFP, Axens	diésel
Montmorillonita	Octol-A	UOP, Hüls	Gasolina
Homogéneo de Ni (Ziegler-Natta)	Dimersol G	IFP/Axens	Gasolina
Líquido iónico con Ni	Difasol	IFP/Axens	Gasolina
Resina ácida	NExOCTANE	Fortum Oy, Kellog Brown and Root	Gasolina
	Dimer ₈	Snamprogetti, CDTECH	Gasolina

1.2.1. UOP

1.2.1.1. Proceso CatPoly

El proceso CatPoly, patentado por Ipatieff (1935a), es uno de los primeros en comercializarse por la Universal Oil Products Company (UOP) (O' Connor, 2008). Habitualmente convierte corrientes de olefinas C₃ y C₄, procedentes principalmente del proceso de síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) y unidades FCC, en

una mezcla de oligómeros con un punto de ebullición en el intervalo de la gasolina (C_6-C_{15}). Se emplea un catalizador de ácido fosfórico soportado sobre sílice Kieselguhr, conocido como catalizador SPA. Las condiciones de operación son; 150-250 °C; 2-8 MPa, y; tiempo espacial, 0.5- 1 m³/h por m³ de catalizador, con conversiones del 40-80 % y de hasta el 95 % con recirculación (Lavrenov y cols., 2016). El reactor (Figura 1.10) consiste en varios lechos fijos en serie, entre los que se distribuye la alimentación, para evitar los aumentos de temperatura por la exotermicidad de la reacción. En la columna de estabilización se separan las olefinas no reaccionadas (que son recirculadas) y el producto (Polygas).

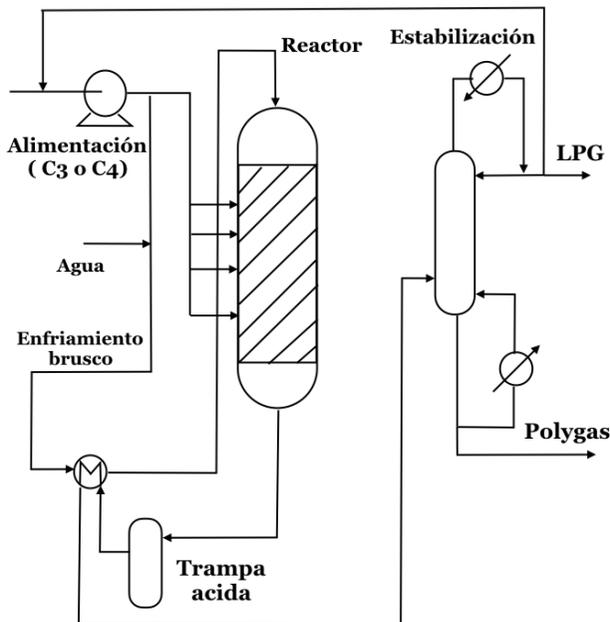


Figura 1.10. Esquema del proceso Catpoly (Leprince, 2001).

El producto es muy ramificado, de alto octanaje y con bajo número de cetano, por lo que es un proceso idóneo para la producción de gasolina (tras una posterior hidrogenación) y muy poco versátil para producir diésel, ya que sería necesario mejorar las propiedades de flujo en frío y el número de cetano (Bellussi y cols.,

2012). El octanaje de la gasolina antes de la hidrogenación depende de la composición de la corriente de entrada (Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Relación entre el octanaje de la gasolina producto y la corriente de alimentación en el proceso Catpoly (De Klerk y Furimsky, 2010).

Alimentación	RON	MON
C ₂	96	82
C ₃	95	81
C ₃ -C ₄	97	82.5
C ₄	96	81

Tras la hidrogenación de la gasolina producto de la oligomerización de olefinas C₃-C₄, el RON disminuye desde 97 a 49-70 y el MON de 82-83 a 59-76 (De Klerk y Furimsky, 2010) y esta disminución es mayor al aumentar el contenido de propileno en la alimentación (Mehlberg y cols., 2015).

1.2.1.2. Proceso de Alquilación indirecta (InAlk) y Catolene

El proceso InAlk es comercializado por UOP, y persigue la producción de gasolina, con elevado RON (97.5-100) y MON (92.5-94.5), y baja presión de vapor Reid (RVP), libre de azufre, olefinas o aromáticos tras la posterior hidrogenación (Mehlberg y cols., 2015). Valoriza conjuntamente corrientes ricas en isobuteno y de olefinas C₃-C₅, a 150-250 °C (menor temperatura que el proceso CatPoly) sobre un catalizador SPA o una resina de intercambio, en presencia de un disolvente (ciclohexano o isooctano), alcanzando una selectividad de dímeros C₈ de hasta el 87.2 % en peso. La mezcla es posteriormente hidrogenada a iso-octano (Meister y cols., 2000; Lavrenov y cols., 2016). Como una variante, UOP también comercializa el proceso Catolene, para la producción de gasolina y

propileno por oligomerización de la corriente de olefinas de las unidades FCC sobre un catalizador SPA (Nicholas y cols., 2017).

1.2.2. Mobil

1.2.2.1. Proceso MOGD

El proceso MOGD (Mobil Olefins to Gasoline and Distillates), surgió para producir gasolina de elevado octanaje y destilados medios mediante oligomerización de olefinas C₂-C₄ sobre un catalizador de zeolita HZSM-5, con objeto de integrarse con el proceso MTO, y en aras de facilitar la expansión de este proceso, y por tanto, potenciar la capacidad de obtener combustibles de automoción desde carbón y gas natural (Figura 1.11) (Avidan, 1988).

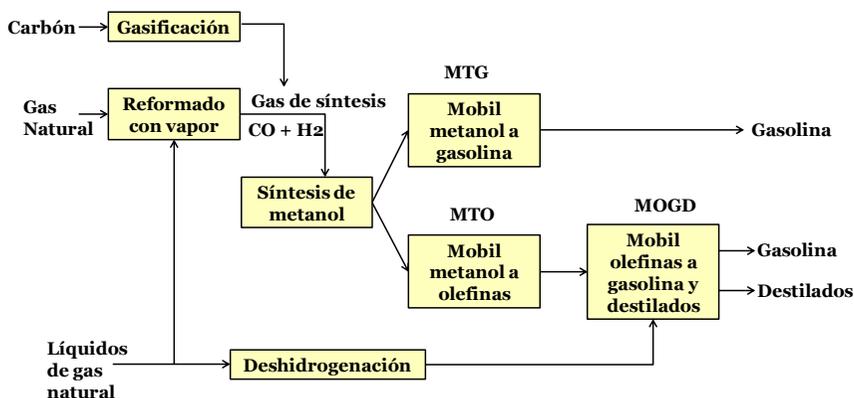


Figura 1.11. Tecnologías de la Mobil para la producción de gasolina y destilados medios desde fuentes fósiles alternativas al petróleo (Avidan, 1988).

En la Figura 1.12 se muestra el diagrama de flujo de una planta MOGD (Tabak y cols., 1986a). Generalmente se utilizan cuatro reactores de lecho fijo, de los cuales tres están operando en serie con intercambio de calor entre ellos, mientras que el cuarto reactor está en la etapa de regeneración del catalizador por combustión del coque con aire. Los productos son separados en una

unidad de fraccionamiento, para generar una corriente rica en gasolina que se envía a la unidad de estabilización y que es parcialmente recirculada para controlar la temperatura en el primer reactor, y los destilados medios son enviados a la unidad de hidrotratamiento.

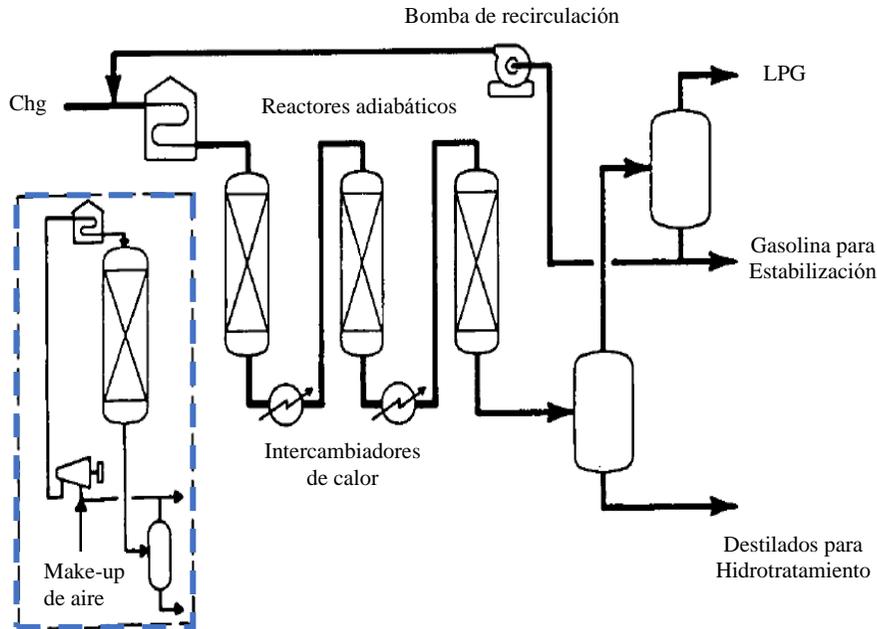
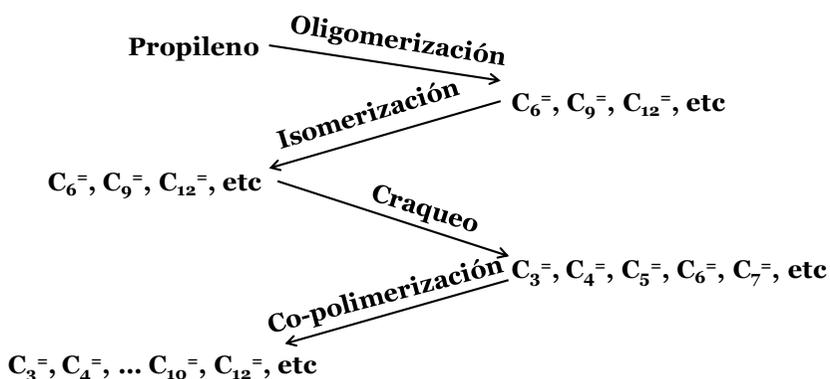


Figura 1.12. Esquema del proceso MOGD (Tabak y cols., 1986a).

La oligomerización tiene lugar a 285-375 °C y 3 MPa, con un rendimiento de gasolina del 27-57 % (dependiendo de la alimentación y de las condiciones de operación), con RON en torno a 92 y MON de 79, (Tabak y cols., 1986a,b; Quann y cols., 1988). Los destilados medios tienen tras la hidrogenación un número de cetano de 33-52. La selectividad de la suma de gasolina y diesel, es superior al 95 % y la relación gasolina/diesel varía desde 0.12 a valores superiores a 100.

En la Figura 1.13 se muestra el esquema de reacción propuesto por Tabak y cols. (1986b) para la oligomerización de propileno. Este

reactante oligomeriza a olefinas C₆, C₉, C₁₂, etc. Estos oligómeros primarios, isomerizan y craquean, dando lugar a nuevas olefinas, que vuelven a polimerizar.



Estructura típica de productos

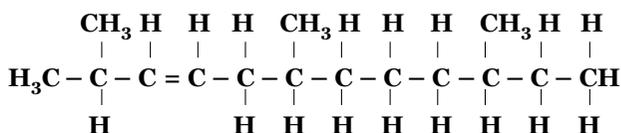


Figura 1.13. Esquema simplificado de la oligomerización de propileno y producto modelo (Tabak y cols., 1986b).

Los retos actuales del proceso MOGD están centrados en su integración con el proceso MTO (también licenciado por Mobil en colaboración con UOP) y en la producción de diésel (Bellusi y cols., 2012; Coelho y cols., 2013). En la Figura 1.14 se muestra el diagrama de flujo que relaciona ambos procesos y las unidades posteriores al proceso MOGD, para la adecuación del producto a los requerimientos comerciales de la gasolina y diésel. Debido a las propiedades de selectividad de forma de la zeolita HZSM-5, la fracción C₅-C₁₀ tiene una mayoría de isoolefinas (Keuchler y cols., 2010), por lo que la gasolina tiene un RON elevado, y además, tras la hidrogenación son mayoritarias las isoparafinas C₁₀-C₂₀. Esta fracción, con baja densidad, elevada fluidez y ausencia de azufre, es

adecuada para su incorporación al *pool* de diésel (Tabak y cols., 1986b).

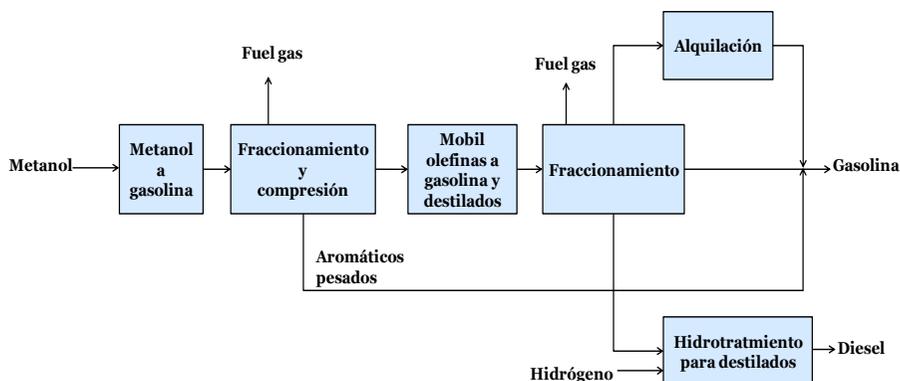


Figura 1.14. Diagrama de flujo de las etapas de producción de combustibles integrando los procesos MTO y MOGD (Avidan, 1988).

1.2.2.2. Proceso OCD

PetroSA ha comercializado, en Mossel Bay (Sudáfrica), con la denominación de proceso OCD, una modificación del proceso MOGD, para convertir olefinas ligeras de unidades Fischer-Tropsch en diésel sobre un catalizador denominado COD-9 (Süd-Chemie) (Knottenbelt, 2002). A 200-300 °C y 4.5 MPa, se obtiene la conversión completa de las olefinas, con un rendimiento del 85 % de diésel, con un número de cetano (tras la hidrogenación) de 52-56 (Bellusi y cols., 2012), y un 19 % de gasolina, con RON de 81-85 y MON de 74-75 (Lavrenov y cols., 2016).

1.2.2.3. Proceso EMOGAS

El proceso EMOGAS de ExxonMobil es versátil para la producción de diésel o gasolina a partir de olefinas C_3-C_4 , con catalizadores de zeolita H-ZSM-57 o H-ZSM-22, y en las siguientes condiciones: 177-204 °C y 3.5-7.5 MPa (Chitnis y cols., 2005; Keuchler y cols., 2013).

1.2.2.4. Proceso Octol

Actualmente UOP tiene la licencia de este proceso, que fue desarrollado por Hüls para la valorización de los n-butenos. El producto es una mezcla de di-, tri- y tetrámeros de n-butenos. La reacción tiene lugar en fase líquida sobre silicoaluminatos naturales (montmorillonita), denominados Octol-A y Octol-B, selectivos para obtener octenos ramificados (gasolina de alto octanaje), o lineales (con aplicación en la producción detergentes o pesticidas). La temperatura de reacción es inferior a 100 °C, con un rendimiento de octenos o mayor del 80 %, y del 97 % con recirculación (De Klerk y Furimsky, 2010; Lavrenov y cols., 2016). Una versión de este proceso, denominado Hexall ha sido comercializada por la UOP para obtener una corriente rica en hexenos (RON=95-96 y MON=80-81) (Olah y cols., 2018).

1.2.3. IFP/Axens

1.2.3.1. Procesos Selectopol y Polynaphtha

Los procesos Selectopol y Polynaphtha, desarrollados en 1970 por el Instituto Francés del Petróleo (IFP) y Axens, utilizan catalizadores de sílice-alúmina amorfa (ASA), más estables a elevada temperatura que el catalizador SPA y regenerables por combustión del coque (de Klerk, 2006; Axens, 2018). El proceso Polynaphtha, de alquilación indirecta, produce gasolina y destilados medios (mayoritariamente queroseno) a partir de propileno, butenos y mezclas de ambos, a 200 °C y 6 MPa. Atendiendo al tipo de alimentación, la conversión de olefinas varía entre el 92 y 97 % y el número de octanos de la gasolina está en los intervalos: RON=79-98 y MON=79-93 (Leprince, 2001; Heinz, 2006; Axens, 2018).

El proceso Selectopol consiste en la oligomerización selectiva del isobuteno presente en mezclas de butenos, utilizando un catalizador de sílice-alúmina menos ácido. Los procesos Isopol e

Hydropol son dos variantes que difieren en las etapas finales. En el proceso Isopol, tiene lugar la isomerización de 1-buteno a 2-buteno para mejorar la calidad de la gasolina final (RON=100, MON=85); mientras que en el proceso Hydropol tiene lugar la hidrogenación de los productos, incluidos los butenos no reaccionados, obteniéndose un octanaje ligeramente inferior (RON=99.5 y MON=89.5) (Axens, 2018).

1.2.3.2. Procesos Dimersol

El diagrama del proceso se muestra en la Figura 1.15. Es un proceso de catálisis homogénea, en fase líquida, con un catalizador de tipo Ziegler-Natta, compuesto por derivados del Ni y un compuesto organometálico (De Klerk y Furimsky, 2010).

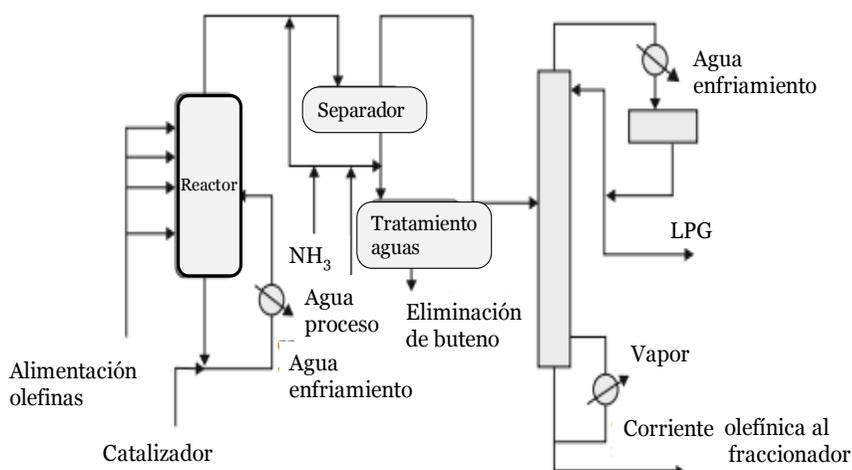


Figura 1.15. Diagrama de flujo del Proceso Dimersol.

Existen distintas variantes, para diferentes alimentaciones: i) Dimersol G, para la dimerización de propileno a isohexenos, para el pool de gasolina. Como consecuencia del creciente aumento de la demanda de propileno se han desarrollado versiones del proceso Dimersol G, para la oligomerización de etileno (proceso AlphaButol)

y para las fracciones C₄ exentas de iso-buteno; ii) Dimersol E, para la oligomerización de etileno y propileno de unidades FCC. Está implantado industrialmente en Secunda (Sudáfrica) para valorizar el excedente de etileno de la síntesis Fischer-Tropsch (HTFT) a alta temperatura, de Sasol (Heinz, 2006); iii) Dimersol X, para la dimerización de mezclas de propileno y butenos y obtención selectiva de heptenos, y para la dimerización de n-butenos para producir octenos. Esta corriente de octenos es lineal, con bajo número de octano y no adecuada como gasolina, por lo que se emplea en la producción de alcoholes plastificantes (Forestière y cols., 2009).

El proceso Difasol, desarrollado por IFP/Axens, es otra variante del Dimersol G, que en lugar de un catalizador tipo Ziegler-Natta, emplea un líquido iónico prácticamente inmisible con los productos. Las ventajas son: i) facilitar la separación del catalizador y reducir las pérdidas del mismo (De Klerk y Furimsky, 2010); ii) tratar alimentaciones menos reactivas, como las olefinas C₅ (Forestière y cols., 2009).

1.2.4. Fortum. Proceso NExOCTANE

El proceso NexOCTANE, bajo licencia de Kellogg Brown & Root y Neste Engineering Oy (grupo Fortum) está diseñado para la conversión de isobuteno a iso-octano (Meyers, 2016). Consta de dos fases, en la primera la alimentación de olefinas C₄, rica en isobuteno, dimeriza en fase líquida a iso-octenos (RON= 101-103 y MON = 85-87), en un reactor de lecho fijo con un catalizador de resina ácida. Después el iso-octeno es hidrogenado a iso-octano (RON= 99-100 y MON = 96-99) (Meyers, 2016).

1.2.5. Snamprogetti/CDTECH. Proceso Dimers

El proceso Dimers fue desarrollado por (Lavrenov y cols., 2016) para la dimerización selectiva de isobuteno a iso-octeno, en

reactores de lecho fijo, con una resina de intercambio ácida y co-alimentando oxigenados (metanol, MTBE) y H_2O , para aumentar la selectividad y obtener una corriente de isooctenos de RON=112-115 y MON=93-96.

1.2.6. Shell. Proceso SHOP

El proceso SHOP valoriza etileno mediante tres etapas (Keim, 2013) (Figura 1.16): (1) oligomerización sobre catalizador homogéneo de Ni, a 90-100 °C y 100-110 bar; (2) isomerización de doble enlace; y; (3) metátesis sobre catalizador de Mo/ Al_2O_3 . Estas dos últimas etapas a 100-125 °C y 10 bar. Los productos son olefinas lineales C_{11} - C_{14} , con aplicación en la producción de detergentes, tras una etapa de hidroformilación.

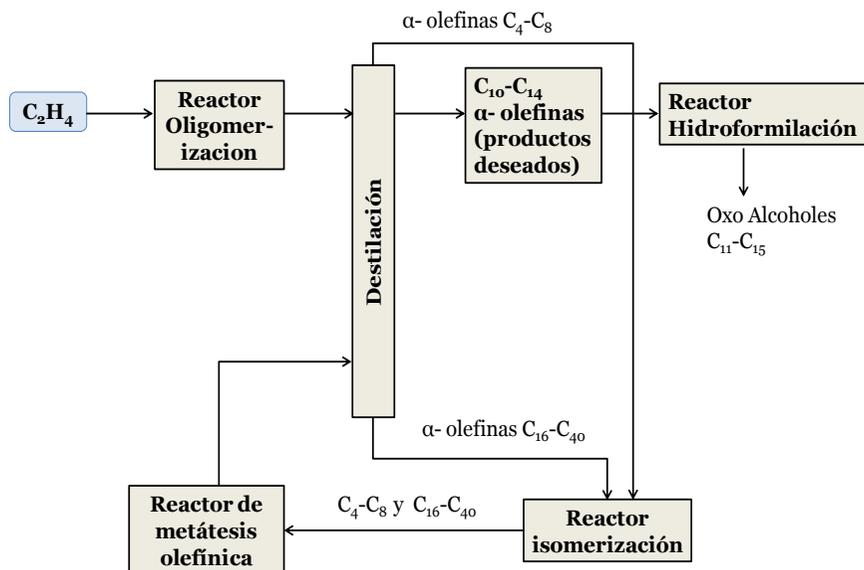


Figura 1.16. Diagrama de flujo del proceso SHOP (Reuben y Wittcoff, 1988).

1.3. CATALIZADORES Y CONDICIONES DE REACCIÓN

Las condiciones de operación y el diseño del reactor, acorde con ellas, están condicionados por las prestaciones del catalizador, por lo que la principal diferencia en los procesos explicados en el Apartado 1.2 son las características del catalizador. Atendiendo a que la oligomerización de olefinas tiene ya una amplia implantación industrial, los avances científicos en la preparación de nuevos catalizadores tienen como referencia a los catalizadores contrastados industrialmente. Desafortunadamente, la información que puede obtenerse de los catalizadores en las publicaciones sobre los procesos, son muy escuetas. Sin embargo, en la bibliografía científica recibe una creciente atención la propuesta de nuevos catalizadores y mejora de los anteriores, con el objetivo de conseguir un catalizador activo, selectivo, estable y regenerable. A continuación, se resume el estado de conocimiento de los catalizadores que han recibido o que reciben mayor atención.

1.3.1. Catalizadores sólidos de ácido fosfórico

Los catalizadores SPA se preparan por adición de H_3PO_4 , sobre un soporte de material silíceo (kieselghur, sílices sintéticas o cuarzo) (Coetzee y cols., 2006). Mediante la adición de H_2O se hidrolizan los fosfatos de sílice, produciéndose ácido fosfórico libre y una mezcla de ácido ortofosfórico y pirofosfórico, que son los compuestos activos en la oligomerización (Coetzee y cols., 2006; Prinsloo y cols., 2006; Zhang y cols., 2015b).

A pesar de tratarse de un catalizador ácido, el mecanismo de reacción no transcurre mediante carbocationes como intermedios activos, sino por la formación inicial de un alquil-éster de fosfato como intermedio, por la interacción entre la olefina catiónica y el fosfato aniónico (Figura 1.17). El catalizador SPA es selectivo a gasolina, pero la selectividad de gasolina y diesel puede ser ajustada cambiando el nivel de hidratación del catalizador y adecuando las

condiciones de operación. En ese sentido, Prinsloo y cols. (2006) establecieron una relación directa entre la selectividad de diésel y la distribución de las especies de H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ en el catalizador.

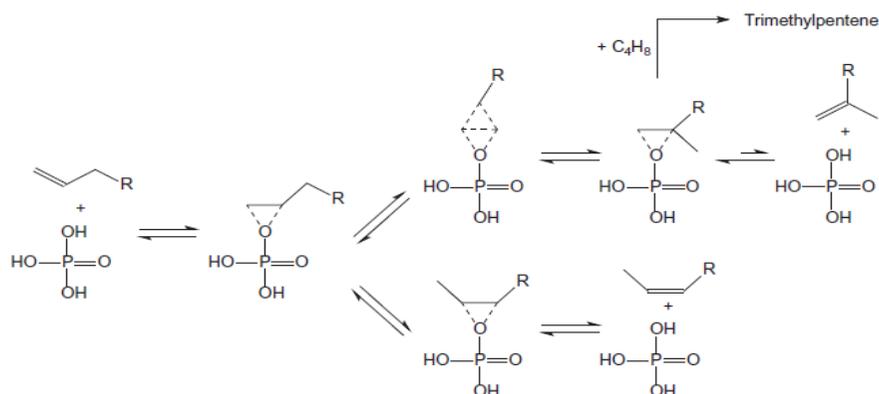


Figura 1.17. Mecanismo de formación del éster de fosfato activo sobre el catalizador SPA (de Klerk, 2006).

1.3.2. Resinas ácidas

Las resinas ácidas también son ampliamente utilizadas como catalizadores de oligomerización (Antunes y cols., 2015) siendo una alternativa al catalizador SPA. Las resinas comúnmente utilizadas son de tipo Amberlyst (Marchionna y cols., 2001; Honkela y cols., 2005; Yoon y cols., 2006;), y Nafion (Harmer y Sun, 2001) (Figura 1.18), y su estabilidad térmica depende del tipo de alimentación.

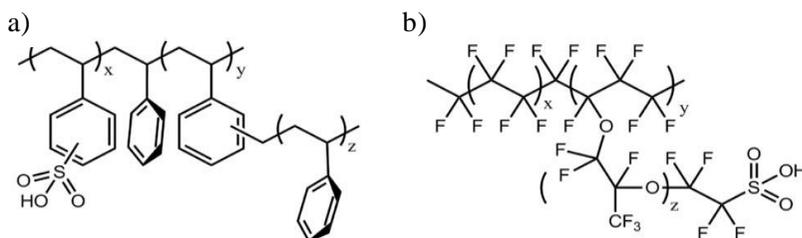


Figura 1.18. Composición de las resinas Amberlyst (a) y Nafion (b) (Nicholas, 2017).

O'Connor y cols. (1985) estudiaron diferentes resinas macroporosas (Amberlyst- 15, Amberlyst- 1010 y Duolita-C26) en la oligomerización de olefinas C₄, a 100 °C, 1.5 MPa y WHSV= 1.7 h⁻¹. La resina Amberlyst-15 mostró el mejor comportamiento, con una producción de líquidos de 0.73 g h⁻¹ g_{cat}⁻¹, y un rendimiento de dímeros, trímeros y tetrameros del 74 %, 20 % y 5 % en peso, respectivamente. Golombok y Bruijin (2001) estudiaron la oligomerización de 1-buteno a 223 °C y 3.5 MPa sobre resinas Amberlyst-1010 y Nafion. Con ambas resinas se obtuvo una conversión próxima al 40 %, tras 4 h de reacción con una WHSV de 8 h⁻¹. La resina Amberlyst-1010 presentaba una menor desactivación, pero la elevada acidez de la resina Nafion favorece formación de oligómeros más pesados. Es por ello que es habitual utilizar esta resina para la producción de lubricantes (Harmer y Sun, 2001). Marchionna y cols. (2001) comprobaron también la selectividad de resinas Amberlyst para la obtención selectiva de gasolina (RON=95-99) por oligomerización de olefinas C₃-C₅.

Igualmente, Cadenas y cols. (2014) obtuvieron los mejores resultados con la Amberlyst-48, comparando diferentes resinas (Amberlyst-15, -16, -35, -36, -39, -46 y -48, Purolita-CT175,- CT 252, -CT275, -CT-276 Y -MN500) en la oligomerización de 1-hexeno, a 2 MPa y 80-120 °C, con una selectividad de dímeros del 56 %, trímeros del 0.8 % y de isómeros del 43.2 %. Esta capacidad de la Amberlyst (en este caso Amberlyst-15) para la oligomerización de olefinas superiores, fue comprobada por Krivan y cols. (2016) en la oligomerización de nafta (fracción C₅-C₆) procedente de unidades FCC, a 100-110 °C, 2.5-3.0 MPa y LHSV= 0.5-1 h⁻¹, obteniendo conversiones del 98-99 % y un 40-49 % de rendimiento de oligómeros C₁₂₊.

Babu y cols. (2017) han obtenido un rendimiento del 40 % de olefinas en el intervalo del queroseno mediante la

oligomerización de etileno en dos etapas, utilizando un catalizador bifuncional Ni-ALSBA-15 y la resina Amberlyst-35.

1.3.3. Materiales mesoporosos

Entre estos materiales se incluyen las sílices-alúminas amorfas (ASA) y otros materiales mesoporosos de estructura ordenada (OMM). Estos catalizadores, y en general los silicoaluminatos (entre ellos las zeolitas) y silicoaluminofosfatos, tienen una mayor estabilidad térmica que las resinas ácidas y el catalizador SPA (cuya composición depende al contenido de H₂O), y son por tanto regenerables por combustión del coque (Flego y cols., 2003; de Klerk, 2006).

En el caso de las ASA su estructura amorfa mesoporosa facilita la formación de oligómeros ramificados (Peratello y cols., 1999). Además, aceptan una cierta cantidad de venenos (CO, NH₃, H₂S, tiofenos) en la alimentación (Van Grieken y cols., 2008). De Klerk (2007) estudió los problemas de selectividad de las ASA en condiciones en las que hay presencia de H₂O en el medio de reacción, como sucede al valorizar olefinas de la síntesis Fischer-Tropsh, donde los oxigenados presentes son deshidratados por los centros ácidos de la ASA. Esta presencia de H₂O disminuye la selectividad de oligómeros, al favorecer reacciones de craqueo, de transferencia de hidrógeno, isomerización esquelética y de doble enlace.

El interés por los catalizadores ASA ha sido progresivamente sustituido por el de los silicoaluminatos mesoporosos de estructura ordenada (OMSA u OMM), más estables y selectivos. Su estructura, exclusivamente mesoporosa favorece la difusión de los oligómeros más voluminosos a través de los canales de los poros, atenuando también la desactivación del catalizador por el bloqueo de los poros. Entre estos materiales destacan las mesoestructuras MTS, MCM-41

y SBA-15 (Chiche y cols., 1998; Catani y cols., 2002; van Grieken y cols., 2006; Kumar y cols., 2012; Andrei y cols., 2015).

Con el fin de mejorar sus propiedades ácidas, el catalizador MCM-41 (de SiO₂, con poros de pared hexagonal y de 1D), ha sido modificado mediante incorporación de Al, Ni, Al, V, Rh, Pt, Ti, Mn, Cr o B (Hulea y cols., 2004; De Klerk y Furimsky, 2010). Específicamente ha sido muy estudiada la adición de Ni al catalizador MCM-41, para la oligomerización de etileno, propileno y butenos (Lallemand y cols., 2011; Lacarriere y cols., 2012; Tanaka y cols., 2012).

El catalizador SBA-15 (2D, simetría hexagonal p6mm) también tiene grandes poros uniformes, y presenta una elevada superficie específica y volumen de poros (Zhao y cols., 1998), y tiene mayor resistencia mecánica que el catalizador MCM-41, debido al mayor grosor de las paredes de los poros (Lin y cols., 2014). Entre los post-tratamientos de la SBA-15 con objeto de mejorar su estabilidad, destacan el tratamiento con vapor (*steaming*), tratamiento alcalino con NaOH y tratamiento ácido con H₂C₂O₄ (Lin y cols., 2014). Babu y cols. (2017) han estudiado la oligomerización de etileno en dos etapas: primero sobre catalizadores de SBA-15, Al-SBA-15 y Ni-ALSBA-15 para la producción de olefinas C₈₊, y posteriormente, sobre la resina Amberlyst-35 para la oligomerización hasta C₁₀₊ (en el intervalo del queroseno). Con el catalizador Ni-ALSBA-15 (1.9 % en peso de Ni y Si/Al = 9) obtuvieron una conversión de etileno del 99 % y una composición de productos que no sigue la distribución de tipo Schulz-Flory (C₈ > C₆ > C₄ > C₁₀₊), a 200 °C, 10 bar y WHSV=0.375 h⁻¹.

Lallemand y cols. (2007) compararon el comportamiento de los catalizadores MCM-41, MCM-48 y SBA-15 en la oligomerización de etileno a 150 °C y 3.5 MPa. Los tres catalizadores presentaron una elevada actividad (60-115 g de oligómeros/g de catalizador h) y

elevada selectividad a olefinas C_4-C_{10} , siendo relevante la mayor actividad del catalizador MCM-48 (3D) respecto al MCM-41 (1D). Por otro lado, la incorporación de Ni en el MCM-36 resulta más eficaz que en el MCM-22, y la mayor actividad y selectividad de poliolefinas (100 %) fue relacionada con su moderada acidez Lallemand y cols. (2008).

Otro catalizador con estructura OMM es el TUD-1, cuya síntesis es sostenible, porque no requiere ni surfactantes ni copolímeros (Anand y cols., 2006). Su estructura mesoporosa es similar a la de una esponja y sus propiedades ácidas pueden modificarse incorporando Al en su estructura (Telalovic y cols., 2013). Silva y cols. (2017) han estudiado la oligomerización de 1-buteno a 150-250 °C y 20-40 bar con un catalizador TUD-1, sometido a diferentes tratamientos post-síntesis, obteniendo una elevada selectividad de destilados medios (puntos de ebullición en el intervalo 170-390 °C) para una relación Si/Al=15 en el catalizador.

1.3.4. Diferentes zeolitas

Los materiales zeolíticos con diferente estructura (y otros zeotipos), tanto silicoaluminatos, como silicoaluminofosfatos (SAPOs) (Tabla 1.4), con diferente tamaño de poro, conectividad y selectividad de forma, son un continuo sujeto de estudio para la oligomerización de olefinas ligeras, debido a las posibilidades de selección y modificación de poros (Martínez y cols., 2014; Sarazen y cols., 2016a,b). Así, los zeotipos más utilizados en la oligomerización de olefinas ligeras pueden clasificarse atendiendo a su estructura uni-, bi- o tri-direccional (1D, 2D y 3D, respectivamente) y a su tamaño de poro: i) pequeño, zeolitas de anillos de 8 miembros de anillo (8MR); ii) medio, de 10 miembros (10MR), y; iii) grande, de 12 miembros (12MR). Cada zeotipo se identifica con un código de tres letras, propuesto por la Asociación

Internacional de Zeolitas (Baerlocher y cols., 2007), que corresponde generalmente a las siglas de las zeolitas naturales.

Tabla 1.4. Zeotipos utilizados en la oligomerización de olefinas.

Zeolita	Estructura	MR	Tamaño de poro (nm)
1D			
ZSM-22	TON	10	0.46×0.57
EU-1	EUO	10	0.41×0.54
ZSM-23	MTT	10	0.45×0.52
ZSM-48	MRE	10	0.56×0.56
2D			
MCM-22	MWW	10	0.40×0.55
Mordenita	MOR	12	0.65×0.70
Ferrita	FER	10	0.54×0.42
ZSM-35	FER	10	0.42×0.54
3D			
Y	FAU	12	0.74×0.74
Beta	BEA	12	0.66×0.67
MCM-68	MSE	12	0.64×0.68
ZSM-5	MFI	10	0.51×0.55
ZSM-11	MEL	10	0.53×0.54
ITQ-13	ITH	10	0.48×0.53
SAPO-34	CHA	8	0.38×0.38
SAPO-18	AEI	8	0.38×0.38

En general, han recibido más atención para la oligomerización de olefinas las zeolitas 3D de 10MR, o zeolita MFI, debido a su versatilidad para esta y otras aplicaciones comerciales. Las zeolitas 2D, de 10 × 8 MR, tales como las zeolitas MFS, presentan una elevada selectividad de dímeros, mientras que las 1D, preferiblemente de 10 MR (zeotipo TON), son selectivas a diésel (Nicholas, 2017).

1.3.4.1. Zeotipos 1D

Las zeolitas con una estructura de poros unidimensional (1D) son adecuadas para reducir la ramificación y suprimir la formación

de aromáticos (Muraza, 2015). En este grupo de zeolitas se encuentran las de topología TON (ZSM-22, Theta-1), MTT (ZSM-23), MTW (ZSM-12), MOR (mordenita) y EUO (EU-1) (Verboekend y cols., 2010; Teketel y cols., 2010; Corma y cols., 2013; Zhu y cols., 2013; Muraza y cols., 2014).

El zeotipo MTW, de 12 MR, presenta una buena selectividad de gasolina con un alto grado de ramificación (Nicholas y cols., 2016). Nicholas y cols. (2017) han estudiado la oligomerización de olefinas C₃-C₄ sobre composites MTW/Al₂O₃ en proporción 80/20, modificando la zeolita con P, lo que disminuye la formación de productos más pesados que la gasolina hasta un 3 % en peso.

El zeotipo MTT, de 10 MR, es selectivo para la formación de destilados medios a partir de de butenos, con un rendimiento de C₉₊ superior al 70 % (Nicholas y cols., 2016). También es adecuado para la obtención selectiva de queroseno, C₉-C₂₀, a partir de olefinas más pesadas y con recirculación. Debido a la selectividad de forma de este catalizador, disminuye el grado de ramificación de los productos, y por tanto aumenta notablemente el número de cetano del diésel (Nicholas y cols., 2017a). Otra estructura de 10 MR es la del zeotipo TON (ZSM-22), adecuado para controlar de la ramificación de dímeros y trímeros y restringir la formación de tetrámeros (Martens y cols., 2005).

La mordenita (MOR, de 12 MR) con una alta relación Si/Al, es selectiva para la formación de dímeros durante la conversión de penteno y nafta ligera (Schmidt y cols., 2008). Sin embargo, su limitación para la difusión de los oligómeros facilita el bloqueo de los canales unidireccionales, desactivando rápidamente el catalizador. La desilicación de la mordenita (Si/Al=48) con NaOH, mejoró notablemente la estabilidad y selectividad en la producción de oligómeros C₁₅-C₃₀ en la oligomerización de penteno (Bertrand-Drira y cols., 2015).

1.3.4.2. Zeotipos 2D

Los zeotipos 2D son menos utilizados que los 1D y 3D. Kim y cols. (2015) estudiaron el efecto de la temperatura y la presión en la oligomerización de 1-buteno sobre ferrierita. Los productos de reacción tienen la distribución de cadena Schulz-Flory y la selectividad de los oligómeros requiere una baja temperatura (200 °C), para evitar las reacciones secundarias de craqueo y transferencia de hidrógeno. Kulkarni y cols. (2016) estudiaron la oligomerización de pentenos con diferentes zeolitas (MFI, FAU, BEA, MOR y FER), y con la ferrierita (FER, 10 × 8 MR) obtuvieron a 200 °C una selectividad de C₁₀, notablemente superior a las obtenidas con zeolitas 1D y 3D. Esta selectividad es atribuida a la atenuación de las reacciones bimoleculares de craqueo y de transferencia de hidrógeno, por la severidad de la selectividad de forma. Aumentando la temperatura hasta 500 °C, Pereira y cols. (2017) obtuvieron a presión atmosférica un elevado rendimiento de monoaromáticos y olefinas ramificadas en el intervalo de la gasolina.

La zeolita ZSM-57 (topología MFS) ha sido utilizada por Martens y cols. (2001) en la oligomerización de 2-buteno a 80 °C, obteniendo mejores resultados que con otras zeolitas (H-Beta, H-ferrierita, H-ZSM-22, entre otras). Obtuvieron una elevada conversión (89 %), selectividad (85.7 % de C₈₊ y 12.8 % de C₁₂) y estabilidad, debido a su particular estructura porosa lobular que restringe las reacciones de transferencia de hidrógeno.

1.3.4.3. Zeotipos 3D

La zeolita beta (BEA, 12 MR) ha sido ampliamente utilizada en reacciones de oligomerización (Kumar y cols., 2012), obteniéndose oligómeros de mayor peso molecular que con la zeolita H-ZSM5 (MFI) debido al mayor volumen de los microporos (Wulfers y Lobo, 2015). Yoon y cols. (2007) estudiaron la oligomerización del

isobuteno, obteniendo una selectividad de trímeros superior al 50. Martínez y cols. (2013) han utilizado en la oligomerización de etileno una zeolita H-beta modificada con 2.5 % en peso de Ni, a 120 °C y 3.5 MPa, obteniendo una elevada selectividad de oligómeros líquidos C₅-C₁₆ (> 60%) con una elevada ramificación, que es explicada por un mecanismo de hetero-oligomerización sobre los centros ácidos Brönsted.

La zeolita Y (FAU, 12 MR) ha sido utilizada por Yoon y cols. (2008) en la oligomerización de isobuteno, a 70 °C y 1.5 MPa, aumentando la estabilidad de la zeolita y la selectividad de los trímeros mediante desaluminización por *steaming*.

Otro tipo de zeotipos 3D son los silicoaluminofosfatos (SAPOs), desarrollados originalmente por la Union Carbide (Lok y cols., 1984). Están constituidos por grupos de óxidos tetraédricos de Si, Al y P y presentan diferente selectividad de forma, lo que tiene una gran incidencia en el avance de la oligomerización. Así, los catalizadores de gran tamaño de poro, como el SAPO-5 (AFI) favorecen las reacciones de oligomerización. En el catalizador SAPO-11 (AEL), de tamaño de poro medio, se favorecen las reacciones de isomerización de doble enlace y la isomerización esquelética, mientras que, en tamaños de poro pequeños como el SAPO-34 (CHA) se inhiben las reacciones de oligomerización (Yang y cols., 1994).

Vaughan y cols. (1994) estudiaron la oligomerización de propileno sobre catalizadores basados en SAPO-11 (AEL, 10 MR) modificados con Fe, Co, Ni y Mn, y mediante *steaming*. El tratamiento por *steaming* permite maximizar la producción. El catalizador SAPO-11 también ha sido utilizado por Martens y cols. (2005) en la trimerización de propileno, a 200 °C y 6.8 MPa, comparando su comportamiento con el de otras zeolitas de 10 MR (ZSM-22, ZSM-23 y ZSM-48).

1.3.5. Zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 tiene una estructura 3D y desde su presentación por Mobil tuvo a la oligomerización de olefinas como una de sus principales aplicaciones industriales (procesos MOGD y COD) (Tabak y cols., 1986b). Además, es considerado como de los catalizadores más versátiles y con mejores perspectivas de mejoras para esta reacción (Kriván y cols., 2013). La zeolita ZSM-5 tiene una topología MFI propia de la familia pentasil, configurada por anillos de cinco tetraedros (Figura 1.19), formando una serie de canales elípticos (microporos) de dos tipos, que se cruzan perpendicularmente con elevada frecuencia espacial, y sin dar lugar a cajas en las intersecciones (Coelho y cols., 2013). Estos canales elipsoidales son, unos rectos (0.53×0.56 nm) y otros en zig-zag (sinusoidales, 0.51×0.55 nm), y son aberturas del anillo de 10 unidades tetraédricas (10 MR) (Baerlocher y cols., 2007). Esta particular estructura microporosa aporta a la zeolita HZSM-5 un buen compromiso de sus propiedades de selectividad de forma, fuerza ácida de los centros activos, densidad de centros ácidos e interconexión de los canales cristalinos, lo que le aportan elevados valores de actividad, selectividad y estabilidad en diferentes reacciones.

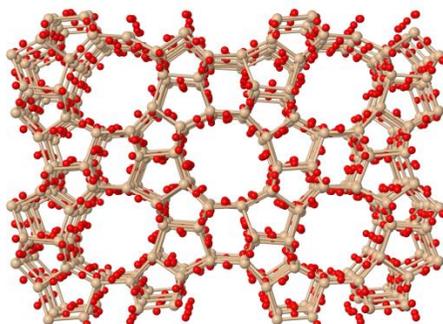


Figura 1.19. Estructura de la zeolita HZSM-5 (Baerlocher y cols., 2007).

1.3.5.1. Comportamiento general en la oligomerización

La zeolita HZSM-5 es versátil para obtener combustibles con diferentes características, ajustando las condiciones de operación. La conversión de etileno y propileno disminuye a medida que se aumenta la temperatura de reacción, mientras que la conversión de butenos se ve favorecida al aumentar la temperatura. Además, una alta temperatura (superior a 217 °C) puede favorecer reacciones secundarias de craqueo, co-polimerización y desproporcionación, cuyo avance puede ser reducido parcialmente aumentando la presión (Borges y cols., 2007). La producción selectiva de diésel se favorece a temperaturas moderadas, de 200-220 °C, y una presión elevada en torno a 5.0 MPa, mientras que para maximizar la producción de gasolina se requieren temperaturas de hasta 300 °C, y presión reducida de 0.3 MPa (Corma y cols., 2013). El efecto del tiempo espacial ha sido estudiado por Bellussi y cols. (2012) en la oligomerización de alquenos producidos en el craqueo de nafta ligera, en el intervalo de velocidad espacial (WHSV) entre 1 y 50 h⁻¹. Se observó que la conversión disminuye notablemente al aumentar la velocidad espacial, estableciéndose un buen compromiso entre conversión y selectividad de productos para WHSV= 1 h⁻¹.

Gran parte de los estudios en la bibliografía (incluyendo los procesos MOGD y COD) se han realizado con una elevada concentración de olefinas en la alimentación. Sin embargo, de Klerk y cols. (2006) han estudiado la oligomerización de corrientes secundarias del proceso Fischer Tropsch, con un contenido en olefinas C₂-C₄ inferior al 7 %, a 205-278 °C y WHSV=1-1.5 h⁻¹. A pesar de la baja presión parcial de olefinas (0.22 MPa), obtuvieron una conversión próxima al 85 %, con una selectividad de productos del 70-80 % de nafta, y 20-30 % de destilados medios. Además, comprobaron que el CO en el medio es inerte.

La zeolita HZSM-5 destaca también por la versatilidad de sus propiedades ácidas, donde la acidez total y fuerza ácida de los centros pueden ser controladas y modificadas mediante la selección de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y diversos tratamientos, como se comenta en el siguiente apartado. Además, la particular estructura microporosa justifica que su velocidad de desactivación sea menor que la de otras zeolitas con acidez similar (Li y Jiang, 2013).

1.3.5.2. Adecuación de las propiedades físicas

Son numerosas las iniciativas de mejora de la zeolita HZSM-5, modificando la estructura de los poros, el tamaño de cristal y la acidez, con objeto de mejorar la actividad, selectividad y/o estabilidad. Corma y cols. (2013) concluyeron que una reducción del tamaño de cristal (< 200 nm) y una fuerte acidez Brönsted dan lugar a una mayor actividad del catalizador en la oligomerización de propileno y 1-penteno a diesel, mientras que un gran tamaño de cristal y una fuerte acidez favorecen la formación de oligómeros voluminosos, que quedan retenidos en los microporos, desactivando rápidamente el catalizador. En esta línea, Popov y cols. (2016) han comprobado en la oligomerización de butenos sobre zeolita con $\text{Si}/\text{Al}=30$, a 400 °C y 1.5 MPa, que la reducción del tamaño de cristal de 3 a 0.2 μm favorece notablemente la conversión y la selectividad de gasolina. Estos autores explican el efecto del tamaño de cristal relacionando las reacciones de oligomerización y secundarias con diferentes posiciones de la partícula policristalina de zeolita (Figura 1.20), distinguiendo tres zonas: superficie externa, subsuperficie y región interna. Los centros Brönsted de la superficie externa son centros fuertemente ácidos y accesibles a los reactantes, por tanto, muy activos para las reacciones de oligomerización, pero también para las reacciones secundarias de isomerización, craqueo y transferencia de hidrógeno, que dan lugar a la formación de coque, el cual queda depositado en la superficie. Los centros Brönsted de la subsuperficie también son accesibles

para los reactantes, pero su comportamiento es más selectivo, debido a la selectividad de forma de la zeolita, lo que limita la formación de oligómeros ramificados. Los centros en el interior de la partícula de zeolita tienen una actividad muy limitada, por las restricciones difusionales de los reactantes e intermedios.

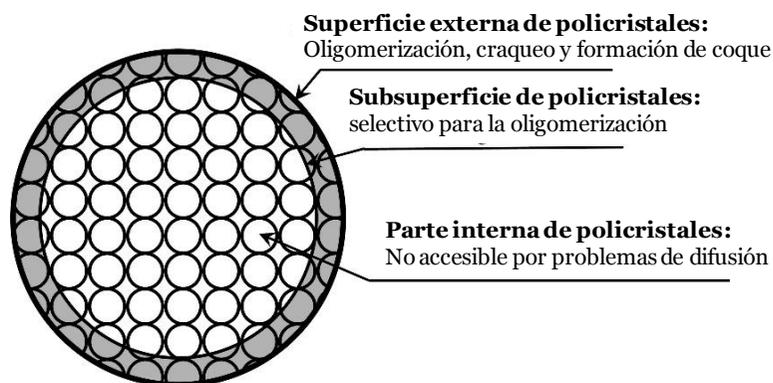


Figura 1.20. Papel de las regiones de una partícula de zeolita HZSM-5 en la oligomerización de olefinas (Popov y cols., 2016).

Atendiendo a la visión esquemática de la reacción de la Figura 1.20, para favorecer el rendimiento y selectividad de gasolina se puede optar por la reducción del tamaño de los policristales y por la reducción de los centros ácidos externos. En cuanto a la producción de diésel, las reacciones en la superficie externa de la partícula darán lugar a productos ramificados con un bajo número de cetano mientras que en la subsuperficie y en el interior de la partícula se formarán productos poco ramificados (lineales) con un elevado número de cetano, tal como se sostiene en la bibliografía (Flego y cols., 2005). Este planteamiento justifica los esfuerzos para atenuar la acidez de la superficie externa del catalizador mediante diferentes tratamientos, como la desaluminización con ácido oxálico (Corma y cols., 2013) o con ácido dicarboxílico, o la neutralización con 2,4,6-colodina o 2,4,6-trimetilpiridina (Muraza, 2015).

La utilización industrial de la zeolita HZSM-5 en la oligomerización de olefinas, requiere un tamaño de partícula y resistencia mecánica adecuados. Schwarz y cols. (1991) comprobaron que la peletización con SiO_2 , Al_2O_3 y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ provoca una notable disminución de la actividad del catalizador, que también se desactiva más rápidamente. Sin embargo, la preparación de partículas por extrusión húmeda conjunta no modifica la actividad, y favorece la formación de productos más pesados, lo que se relaciona con la mayor difusividad del medio de reacción.

Moon y cols. (2018) han estudiado la oligomerización de etileno y 1-hexeno sobre zeolitas HZSM-5 y beta con diferente tamaño de cristal y mesoporosidad, conformadas como nanocristales, nanoláminas o nanoesponjas. La sinergia de las estructuras nanocristalina y mesoporosa disminuyó las limitaciones de la difusión interna, facilitando la formación de oligómeros más pesados. La zeolita Ni-HZSM-5 de tipo nanoesponja, con un tamaño de cristal de 10 nm resultó ser la más eficiente en la oligomerización de etileno produciendo hidrocarburos en el rango de jet-fuel y diésel con un rendimiento superior al 80 %.

1.3.5.3. Adecuación de la acidez

Entre las medidas adoptadas para adecuar la acidez de la zeolita HZSM-5, la mayor atención está centrada en la selección de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, los post-tratamientos superficiales y la incorporación de metales.

Selección de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La cantidad y densidad de los centros ácidos de la zeolita HZSM-5, y en menor medida su fuerza ácida, dependen de la 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). Esta dependencia convierte a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en una potencial

herramienta para el control de la acidez, dado que puede adoptar valores entre 10 e ∞ (Ali y cols., 2012).

Los valores típicos de la relación Si/Al de la zeolita HZSM-5 estudiados en la oligomerización de olefinas, para la obtención de gasolina y/o diésel, varían entre 15 y 150 (Muraza, 2015). Mlinar y cols (2012) estudiaron la oligomerización de propileno con zeolitas HZSM-5 con diferente relación Si/Al (12, 15, 25, 40, 140), observando que la actividad de la zeolita disminuye al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, si bien aumenta la selectividad de la dimerización. Valores bajos de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ también tuvieron un efecto positivo en la oligomerización de propileno (Schwarz y cols., 1991), mientras que la proximidad de los centros ácidos se relacionó con la capacidad de formación de aromáticos (Mlinar y cols., 2012).

Corma y cols. (2013) estudiaron el efecto de la relación Si/Al (con valores de 15, 25 y 40) en la oligomerización de propileno y de 1-penteno, a 200 °C y 4 MPa, estableciendo un buen compromiso entre conversión (80 %), selectividad de diésel (75 %) y estabilidad del catalizador (70 % de selectividad de diésel tras 6 h de reacción) con la zeolita de Si/Al=25, haciendo hincapié que la zeolitas con una pequeña relación Si/Al y alto contenido en Al en el exterior de los cristales, son menos estables.

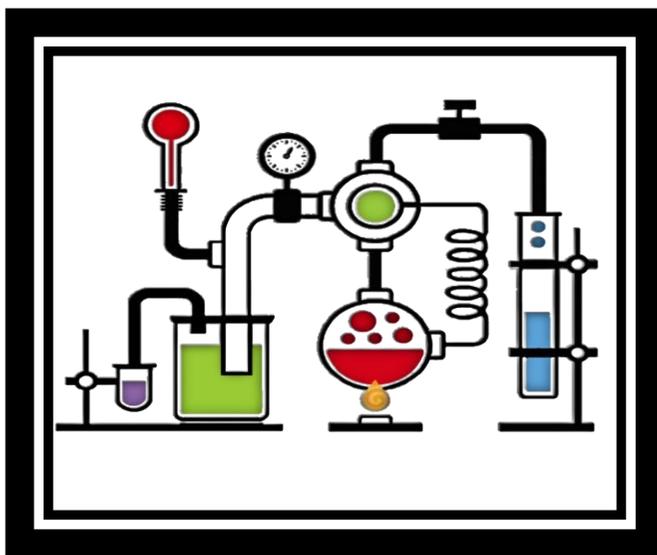
Post-tratamientos de la superficie. Los post-tratamientos para eliminar los centros ácidos del exterior de la superficie de los cristales de zeolita, están encaminados a evitar la ramificación de los oligómeros pesados y consisten en la adsorción de grandes moléculas, de ácido oxálico o carboxílico (desaluminización), hexametildisilazano (HMDS, desilicación), 2,4,6-collidina, o 4-metilquinolina (neutralización) (Muraza, 2015). Recientemente, Silva y cols. (2019) han estudiado diferentes tratamientos en la oligomerización de 1-buteno a 3 MPa y 200 °C, destacando la

desilicación con NaOH, intercambio iónico con NH_4NO_3 y tratamientos ácidos con HCl o ácido oxálico para aumentar la mesoporosidad de la zeolita HZSM-5 y obtener oligómeros de mayor peso molecular en el diésel.

Incorporación de metales. Otra estrategia para modificar la acidez es la incorporación de metales. Kresnawahjuesa y cols. (2002) comprobaron en la oligomerización de propileno y 1-buteno que los centros ácidos Brønsted asociados a la estructura de Fe (H-[Fe]-ZSM-5) son menos activos para la oligomerización de olefinas, pero también para las indeseables reacciones de transferencia de hidrógeno, lo que atenúa la formación de coque. Este efecto ha sido corroborado por Burcher y cols. (2015) y Li y cols (2013) en el craqueo catalítico de 1-buteno.

Si bien no existe una explicación definitiva de la interacción del Ni con los centros ácidos de las zeolitas (Maia y cols., 2011), diferentes autores han estudiado catalizadores de diferentes zeolitas modificadas con Ni, principalmente en la oligomerización de etileno, determinando su actividad y mayor selectividad de oligómeros dentro del intervalo de los combustibles, si bien requieren mayor presión que los catalizadores sin Ni (Heveling y cols., 1998a,b; Brückner y cols., 2009). Mlinar y cols. (2012) hacen hincapié en que contenidos de Ni entre 0.6 y 1 % en peso resultan adecuados en zeolitas Na-X para mejorar su estabilidad. Li y cols. (2013b) analizaron el efecto de incorporar diferentes contenidos de Ni (0.76-5.05 % en peso) sobre la zeolita HZSM-5 en la oligomerización de propileno a 270 °C y 4.0 MPa. El catalizador de 2.21 % de Ni/HZSM-5 resulta idóneo para la producción de diésel (selectividad del 80 %) con una conversión de propileno del 70 %, y una elevada estabilidad en 72 h de reacción. Ganjkhanlou y cols. (2016) han estudiado la incorporación de Ni en una zeolita HZSM-5 con relación Si/Al=50, mediante impregnación y por intercambio iónico.

Ding y cols (2010) estudiaron el efecto de la incorporación de diferentes metales (Mg, Mn, Sr, Cr, Zr y Mo) en la zeolita HZSM-5 para la oligomerización de etileno procedente de unidades FCC. Alcanzaron una conversión de etileno del 47.22 % a 500 °C, con un rendimiento de propileno del 14.32 % sobre el catalizador con Mg. Li y Jiang (2013) estudiaron la oligomerización de propileno sobre zeolitas modificadas con Zr a 260 °C y 4 MPa, obteniendo una conversión del 80 %, casi constante durante 200 h, que pone de manifiesto la estabilidad del catalizador, con una selectividad de diésel del 61.28 %.



Capítulo II

Experimental

2. EXPERIMENTAL

2.1. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS

2.1.1. Descripción del equipo de reacción

En la Figura 2.1 se muestra el esquema del equipo de reacción automatizado *Microactivity Reference* (PID Eng&Tech., Madrid). Dispone de un reactor de lecho fijo conectado en línea a un microcromatógrafo de gases *Agilent 3000A*, para el análisis en línea de los productos de reacción. A continuación, se da una información más detallada de los componentes del equipo.

2.1.1.1. Sistema de alimentación

El equipo dispone de 4 canales de alimentación de gases: inerte (He), oxidante (aire), reactivo (1-buteno) y auxiliar (He). El flujo se regula mediante controladores de flujo másico tipo *Bronkhorst High-Tech B.V. Series* en el intervalo 0-50 cm³ min⁻¹, excepto para el He (0-100 cm³ min⁻¹), si bien para garantizar la precisión en la medida, se debe operar entre el 10 y el 90 % del caudal máximo indicado.

La alimentación en estado líquido del 1-buteno se ha llevado a cabo mediante una bomba de pistón *Gilson 307*, conectada a un equipo de refrigeración *Huber Minichiller*, que mantiene el 1-buteno a -4 °C. Este sistema de bombeo permite trabajar a presiones superiores a la atmosférica, con un caudal de líquido entre 0.010 y 5 ml min⁻¹. El líquido accede al equipo de reacción a través de una válvula antirretorno de bajo volumen muerto.

2.1.1.2. Sección de reacción

Las corrientes de gas provenientes del sistema de alimentación acceden a una caja calentada con resistencias

eléctricas mediante convención forzada, lo que permite mantener una temperatura homogénea en el intervalo 160-180 °C, para evitar condensaciones. La corriente ya homogénea y precalentada, llega a una válvula de 6 puertos que cumple las funciones de: i) enviar los reactivos (*bypass*) al cromatógrafo de gases, con el objetivo de analizar la alimentación; o, ii) enviarlos al reactor.

El reactor es un tubo cilíndrico de acero inoxidable 316, de 12 mm de diámetro externo, 2 mm de espesor y 10 cm de longitud efectiva. El catalizador se dispone en un lecho fijo, mezclado con partículas de carburo de silicio de granulometría similar, con el objeto de garantizar la isothermicidad y una altura suficiente del lecho en los experimentos con bajo tiempo espacial. Esta mezcla ocupa una longitud del reactor en el intervalo 1.5-2 cm. El reactor está inmerso en un horno de resistencias eléctricas, con dos secciones en serie, y la medida de la temperatura se realiza con dos termopares tipo K, uno en el interior del lecho catalítico, y el otro en el exterior. El control de la temperatura se realiza mediante un controlador digital *TTM-005 Series*. Para mantener la presión deseada, el equipo consta de un medidor de presión de tipo *Sensor-Technik-Wiedemann*, situado antes de la salida de los gases del equipo de reacción, que mide sobrepresiones entre 100 mbar y 4 bar y que actúa sobre un controlador de la serie P-600, con válvula de presión de tipo aguja.

La corriente de salida del reactor, pasa a una cámara a 1 bar y 2 °C, donde se produce una separación *flash* de los compuestos en dos fases (líquida y gaseosa). Una muestra representativa de la fracción gaseosa se diluye en una corriente de He (25 cm³ min⁻¹) y circula a un cromatógrafo de gases *Agilent Micro GC 3000A*, mediante una línea termostatazada a 180 °C, para evitar la condensación de los productos de alto peso molecular. La fracción líquida, una vez recogida y pesada es analizada en un cromatógrafo de gases *Hewlett Packard 6890 Serie II* con detector FID.

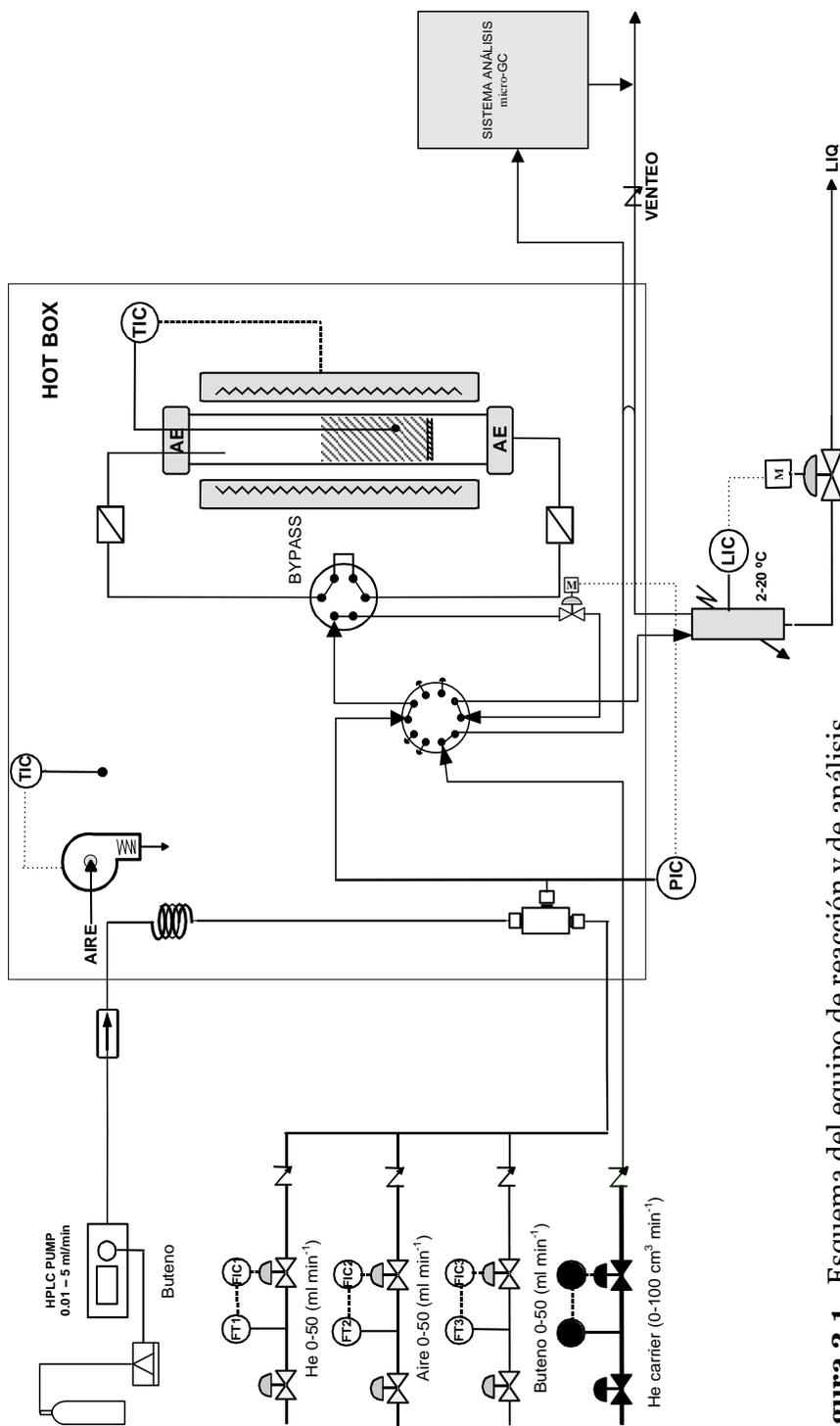


Figura 2.1 . Esquema del equipo de reacción y de análisis.

2.1.1.3. Sistema de control

El control del equipo de reacción se ha llevado a cabo mediante un *software* (*Processa v.2.0*) que permite crear y configurar sesiones que se ejecutan secuencialmente:

- *Sesión 1. Calentamiento:* se precalienta el reactor hasta 300 °C, a presión atmosférica, con un flujo de He ($25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 1 h.
- *Sesión 2. Acondicionamiento del lecho:* a 450 °C y presión atmosférica, con un flujo de He de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durante 3 h.
- *Sesión 3. Estabilización de la temperatura de reacción:* se enfría el reactor hasta la temperatura de reacción, con un flujo de He de $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ que se mantiene 1 h.
- *Sesión 4. Alimentación y bypass:* se comienza a alimentar la corriente de reactante y $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de He para arrastrar una muestra y analizarla en el cromatógrafo. La alimentación es estable tras 25 min.
- *Sesión 5. Reacción:* la alimentación entra al reactor en las condiciones de operación deseadas y se analizan en continuo los gases de salida por cromatografía, arrastrados con un caudal de He de $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.
- *Sesión 6. Barrido:* transcurrido el tiempo de reacción, el lecho de catalizador es sometido a un barrido *in situ* a la temperatura de reacción, con un caudal de He de $35 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y durante 20 min, con objeto de estabilizar el coque depositado en el catalizador para su posterior análisis.
- *Sesión 7. Enfriamiento:* con un caudal de He de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

2.1.2. Análisis de los productos

2.1.2.1. Compuestos gaseosos

Los productos gaseosos se han analizado en continuo con el cromatógrafo de gases *Agilent Micro GC 3000A*, que dispone de 4 módulos analíticos, que se describen a continuación:

- *Módulo A:* Compuesto por una columna capilar PLOT de tamiz molecular 5A (MS5, de 10 m × 0.32 mm) y detector micro TCD-1. Para el análisis de gases permanentes (O₂, N₂, H₂, CO, CH₄).
- *Módulo B:* Columna capilar PLOT Q (PPQ, de 8 m × 0.32 mm) y detector micro TCD-2. Para el análisis de compuestos oxigenados (CO₂), olefinas ligeras (C₂-C₃) y agua.
- *Módulo C:* Columna capilar PLOT de alúmina (Alúmina, de 10 m × 0.32 mm) y detector micro TCD-3. Para el análisis de hidrocarburos ligeros hasta C₄.
- *Módulo D:* Columna tipo OV-1 (OV1, de 14 m × 0.15 mm) y detector micro TCD-4. Para el análisis de hidrocarburos C₅-C₉.

El muestreo se realiza automáticamente cada 4 min, mediante la dilución de 5 cm³ de los gases que salen del separador *flash* con 25 cm³ de He. En la Tabla 2.1 se muestran las condiciones de operación de cada uno de los módulos del cromatógrafo.

Tabla 2.1. Método de análisis del micro cromatógrafo.

	MS5	PPQ	Alúmina	OV-1
Temperatura entrada (°C)	140	140	140	140
Temperatura inyector (°C)	100	100	100	100
Temperatura columna (°C)	100	100	100	150
Tiempo muestreo (s)	3	10	10	10
Tiempo inyección (ms)	20	10	20	30
Tiempo <i>backflush</i> (s)	4	12	5	-
Tiempo análisis (s)	240	240	240	240
Presión (psi)	45	40	40	40

El calibrado del cromatógrafo se ha llevado a cabo mediante los siguientes patrones de concentración conocida:

- Bala patrón de composición molar: CO (2 %), CO₂ (2.74 %), CH₄ (1.3 %), C₂H₆ (0.85 %), C₂H₄ (1.78 %), C₃H₈ (1.33 %), n-C₄H₁₀(1.36 %), 2-trans-C₄H₈ (0.95 %), Helio (resto).
- Bala 1-buteno (99.99%).
- Mezcla de hidrocarburos: n-pentano (2.72 %), 1-hexeno (2.80 %), n-hexano(1.79 %), ciclohexano (15.78 %), n-heptano (3.67 %), tolueno (5.71 %), 1-octeno (8.13 %), n-octano (6.11 %), mezcla de xilenos (6.18 %), n-nonano (8.90 %), 1-deceno (10.58 %), n-decano (7.62 %), tetradecano (8.19 %), 1-tetradeceno (4.46 %), n-hexadecano (4.46 %).

En la Tabla 2.2 se han relacionado los factores de calibrado determinados para el análisis cromatográfico de los productos gaseosos, utilizando CO₂ como patrón interno.

Tabla 2.2. Factores de calibrado de los productos gaseosos en el análisis en el microcromatografo.

MS5		PPQ					
CH ₄	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
0.90	0.01	0.84	1.00	0.83	0.90	0.75	0.83
Alúmina							
C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	n-C ₄ H ₁₀	2-C ₄ H ₈	2-C ₄ H ₈	
0.95	1.02	0.78	0.82	0.70	0.85	0.79	
OV-1							
1-C ₄ H ₈	2-C ₄ H ₈	n-C ₅ H ₁₂	1-C ₆ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂	n-C ₇ H ₁₆	
0.14	0.11	0.15	0.12	0.12	0.12	0.10	
C ₇ H ₈	1-C ₈ H ₁₆	n-C ₈ H ₁₈	Xilenos	n-C ₉ H ₂₀	1-C ₁₀ H ₂₀	n-C ₁₀ H ₂₂	
0.13	0.11	0.11	0.18	0.15	0.11	0.11	

En la Figura 2.2 se recoge un ejemplo de los cromatogramas obtenidos en la identificación de los productos gaseosos en las diferentes columnas del cromatógrafo.

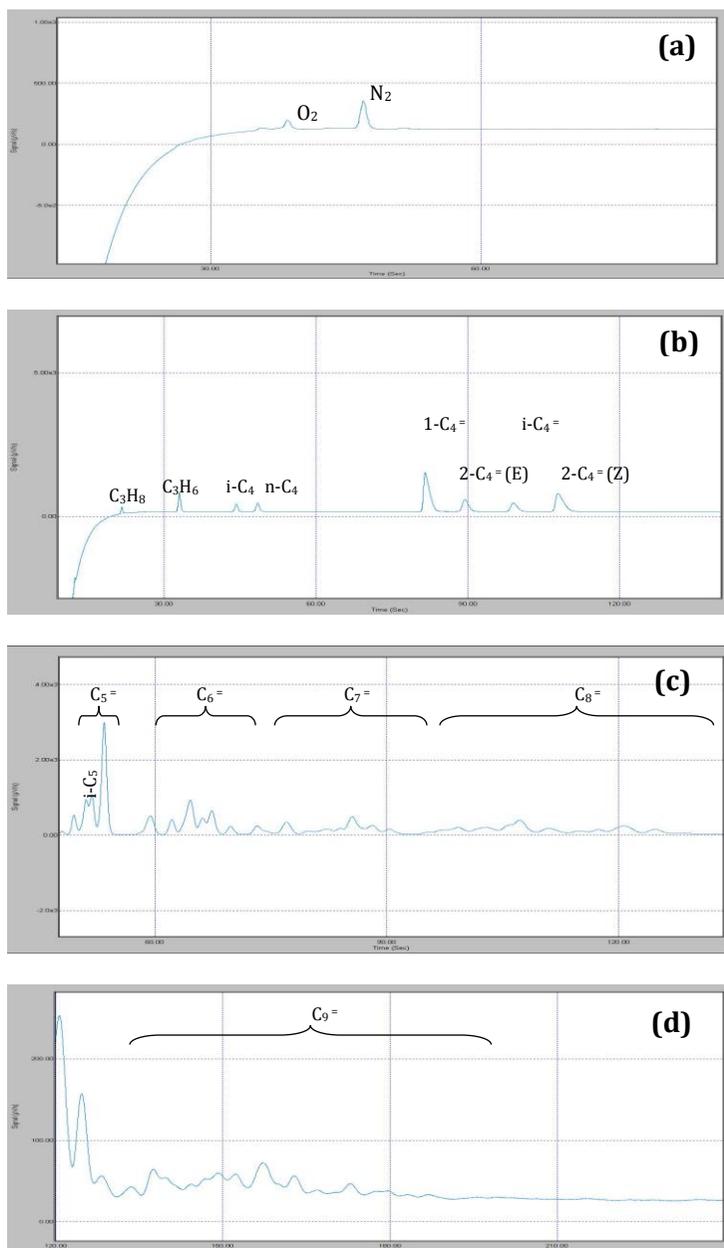


Figura 2.2. Cromatogramas tipo de las columnas del microGC, MS5 (a), Alúmina (b) y OV1 (c y d).

2.1.2.2. Compuestos líquidos

Los productos líquidos han sido identificados en un cromatógrafo *GC×GC/MS Agilent 5975C Series GC/MSD*, que dispone de dos columnas cromatográficas:

- Columna 1: *J&W 122-5532* (325 °C de temperatura máxima, 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 µm de espesor de relleno)
- Columna 2: *Agilent 19091N-030* (260 °C de temperatura máxima, 5 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.15 µm de espesor de relleno)

Las condiciones más significativas del análisis y el programa de temperatura se recogen en las Tablas 2.3 y 2.4.

En la Figura 2.3 se muestra, a modo de ejemplo, un cromatograma tridimensional tipo obtenido por análisis *GC×GC* del producto líquido en una reacción a presión atmosférica. Tal y como se puede observar en la vista superior (Figura 2.4), los productos son mayoritariamente olefinas. Los compuestos identificados se han relacionado en el Anexo A (Tabla A.1), junto con sus correspondientes tiempos de retención y agrupación a la que pertenecen. Además de las olefinas (siendo mayoritarias las ramificadas) se determina la presencia de alguna parafina y de trazas de hidrocarburos cíclicos. Los compuestos identificados a elevada presión son prácticamente los mismos, pero con presencia de alquenos con mayor peso molecular.

La cuantificación de los compuestos identificados se ha realizado utilizando un cromatógrafo de gases *Hewlett Packard 6890 Serie II* con detector de ionización de llama (FID). La columna capilar ha sido una PONA de 0.20 mm de diámetro y 50 m de longitud. El intervalo de temperatura del horno ha sido entre -80 y 450 °C y la secuencia de temperatura ha sido la misma que en el

cromatógrafo GC×GC/MS (Tabla 2.4). En la Figura 2.5 se muestra un cromatograma típico.

Tabla 2.3. Parámetros del método de análisis del GC×GC/MS para identificación de los productos líquidos.

Parámetros	
Temperatura del inyector (°C)	250
Cantidad de muestra (μL)	1
Relación del Split	1:250
Flujo en la columna 1 (mL min ⁻¹)	0.75
Flujo en la columna 2 (mL min ⁻¹)	20
Periodo de modulación (s)	1.48
Temperatura del detector FID (°C)	350
Temperatura de la fuente de iones (°C)	230
Temperatura de la interfase (°C)	150

Tabla 2.4. Programa de temperatura del cromatógrafo GC×GC/MS para identificación de los productos líquidos.

Etapa	T inicial (°C)	Rampa (°C min⁻¹)	Tiempo (min)
1	40	-	5
2	40	5	44
3	260	-	20

Tanto el cromatógrafo GC×GC/MS como el cromatógrafo de gases con FID, utilizados para la identificación y cuantificación, fueron calibrados con la misma mezcla patrón de concentración conocida de hidrocarburos C₅-C₁₆ empleada en el calibrado del microGC, obteniéndose factores de calibrado, próximos a la unidad.

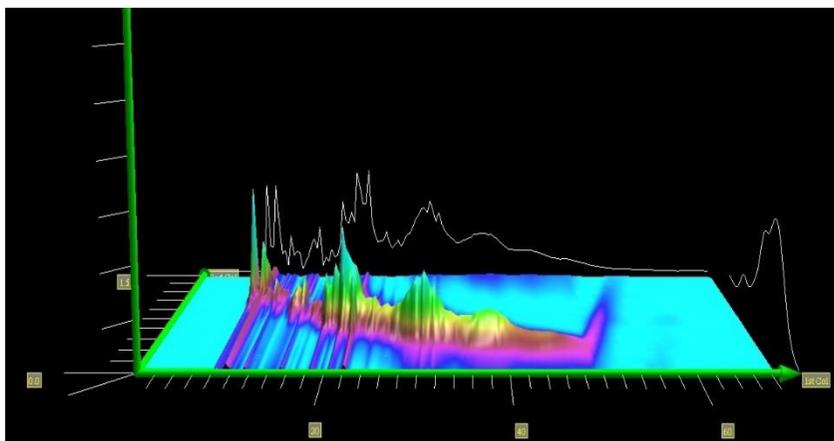


Figura 2.3. Vista tridimensional del cromatograma obtenido por GC×GC.

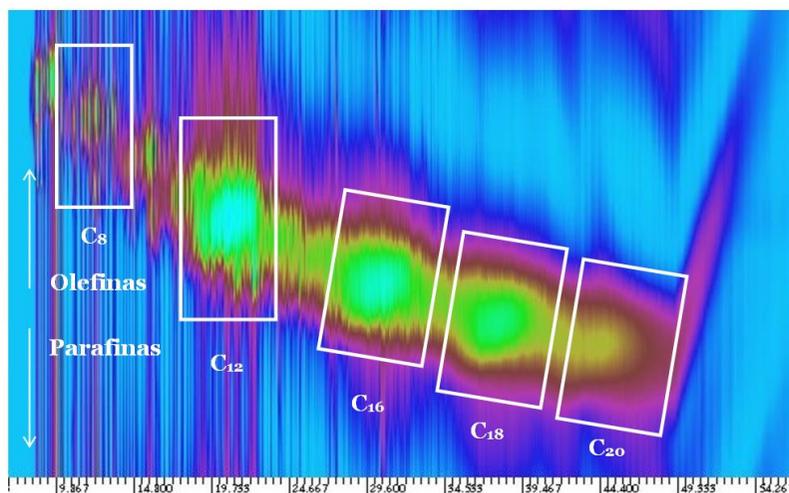


Figura 2.4. Vista superior del cromatograma obtenido por GC×GC.

En la Figura 2.5 se recoge un cromatograma obtenido con el cromatógrafo de gases FID. Se observa la misma distribución de productos que con el cromatógrafo GC×GC/MS. La Figura 2.6 corresponde a un cromatograma a elevada presión, donde destaca la mayor presencia de hidrocarburos superiores C₁₂₊, ya que la oligomerización se ve favorecida al aumentar la presión.

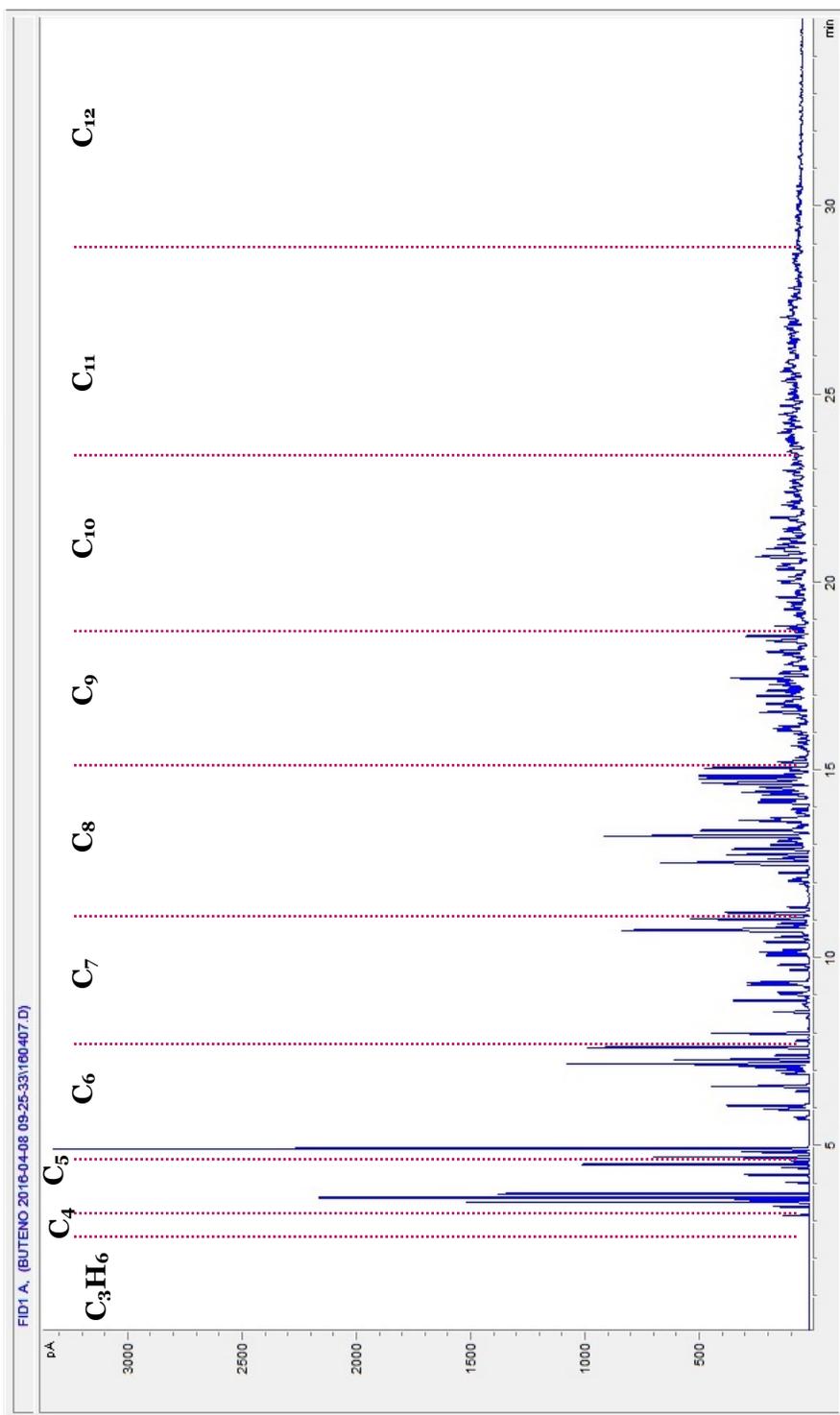


Figura 2.5. Cromatograma de los productos líquidos obtenidos a 1.5 bar.

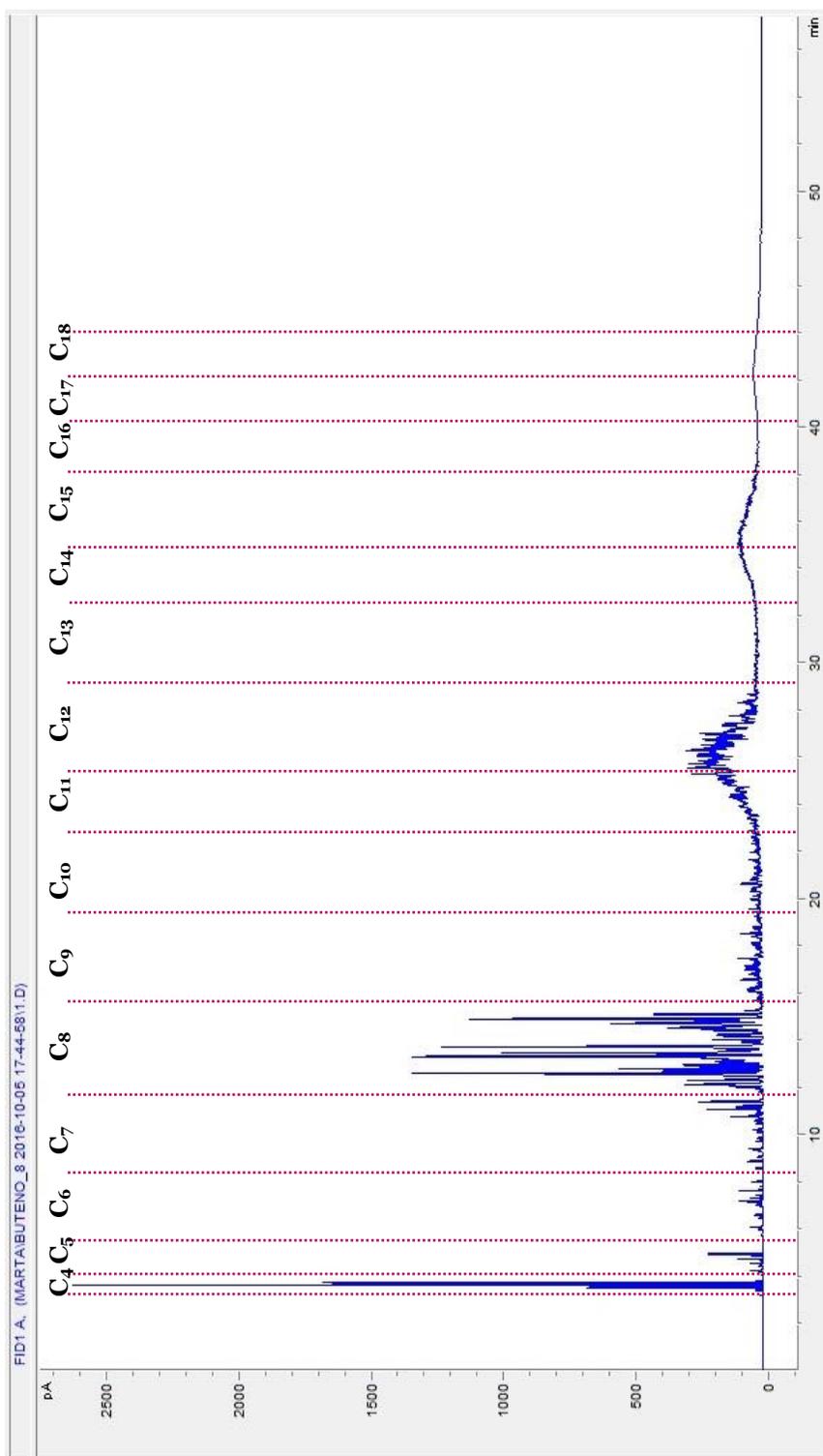


Figura 2.6. Cromatogra de los productos líquidos obtenidos a 30 bar.

2.1.3. Destilación simulada (SIMDIS)

La destilación simulada (SIMDIS) del producto líquido, realizada mediante cromatografía de gases, reproduce la separación en la torre de destilación atmosférica de las refinerías. El método utilizado está basado en la norma ASTM D2887, la cual se emplea para gasóleos, corrientes con un punto de ebullición entre 55 °C (C₅) y 538 °C (C₄₀). Se ha empleado el cromatógrafo de gases *Agilent 6890 Series GC System*, con una columna *SIMDIS D2887 Fast/Ext.* (10 m × 0.53 mm × 0.88 μm), y detector FID. Los parámetros más significativos del método de análisis se recogen en la Tabla 2.5, y en la Tabla 2.6 se muestran los datos del programa de temperatura.

Tabla 2.5. Parámetros del método de análisis SIMDIS.

Parámetros	
Temperatura del inyector (°C)	350
Cantidad de muestra (μL)	1
Relación del Split	1:250
Temperatura del detector FID (°C)	320
Gas portador	H ₂

Tabla 2.6. Programa de temperatura del cromatógrafo para la destilación simulada.

Etapa	T inicial (°C)	Secuencia (°C min ⁻¹)	Tiempo (min)
1	40	-	5
2	40	10	8.5
3	125	5	6
4	155	10	14.5
5	300	-	30

El cromatograma, de acuerdo con la norma ASTM D2887, es analizado con el programa de cálculo *simdist.mat* de Matlab, considerando los tiempos de retención de un patrón de parafinas lineales en el intervalo C₅-C₄₄, cuyas temperaturas de ebullición son conocidas, y también los resultados de un análisis en blanco. El programa aporta como resultado la relación entre el porcentaje de destilado en volumen y en masa, y la temperatura de ebullición correspondiente. En la Tabla 2.7 se recogen los resultados de la destilación simulada de una muestra obtenida en unas condiciones seleccionadas como ejemplo.

Tabla 2.7. Resultados de la destilación simulada del producto líquido. Condiciones de reacción: Catalizador, HZ-30; 275 °C; 10 bar; W/F= 2 g_{cat} h mol_{CH₂}⁻¹; tiempo de reacción, 1 h.

%vol	T (°C)	%vol	T (°C)
IBP	101.44	50	257.77
1	198.7	55	258.82
5	205.71	60	260.66
10	216.16	65	263.08
15	232.04	70	267.57
20	239.73	75	272.86
25	246	80	281.74
30	248.06	85	294.69
35	252.35	90	309.71
40	255.35	95	324.57
45	256.94	FBP	361.06

2.1.4. Cálculo del índice de octano

El índice de octano (RON) de la fracción gasolína se puede determinar a partir de técnicas directas, mediante un ensayo normalizado (Norma ASTM D2700) en el que se mide la capacidad autodetonante de una mezcla de combustible/aire en un motor monocilindro de referencia o, mediante correlaciones, a partir de los resultados del análisis cromatográfico. Este último método es muy utilizado en investigación y en la industria, por su sencillez.

La correlación de Anderson y cols. (1972) utiliza la concentración de 31 grupos considerando su contribución específica al número de octano:

$$\text{RON} = \sum w_i b_i \quad (2.1)$$

donde w_i es la fracción en peso de la agrupación i y b_i su contribución al índice de octano (Tabla B.1 en el Anexo B).

2.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se han preparado catalizadores basados en zeolitas HZSM-5 con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y modificadas mediante la incorporación de diferentes metales de transición (Fe, Co y Ni), con objeto de estudiar el efecto de dichas modificaciones en las propiedades físico-químicas de los catalizadores y en su comportamiento en la oligomerización del 1-buteno. La elección de catalizadores de zeolita HZSM-5 está motivada por su utilización en los procesos industriales MOGD y COD (Apartado 1.2.2). Los valores típicos de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita en los catalizadores de oligomerización de olefinas están comprendidos entre 15 y 300, lo que incide en la cantidad de centros ácidos y en su fuerza ácida, que disminuyen al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Mlinar y cols., 2012). Por otro lado, las modificaciones de la zeolita ZSM-5 con diferentes metales de transición recibe una gran atención en la bibliografía sobre oligomerización de olefinas (Apartado 1.3.5) (van Grieken y cols., 2008; Mlinar y cols., 2012; Henry y cols., 2012).

El procedimiento de preparación de los catalizadores consta de dos etapas: (i) obtención de la fase activa (zeolita HZSM-5 sin modificar o modificada), y; (ii) obtención del catalizador final, aglomerando la zeolita en una matriz, mediante la utilización de un aglomerante (pseudoboehmita) y una carga inerte (α -alúmina).

2.2.1. Zeolitas HZSM-5

Se ha partido de zeolitas comerciales ZSM-5, 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 550 °C durante 25 h en una mufla

Thermicon P de HERAEOUS, S.A., siguiendo la secuencia de calentamiento de la Figura 2.7, establecida por Benito (1995) para conseguir un desarrollo adecuado de la acidez superficial.

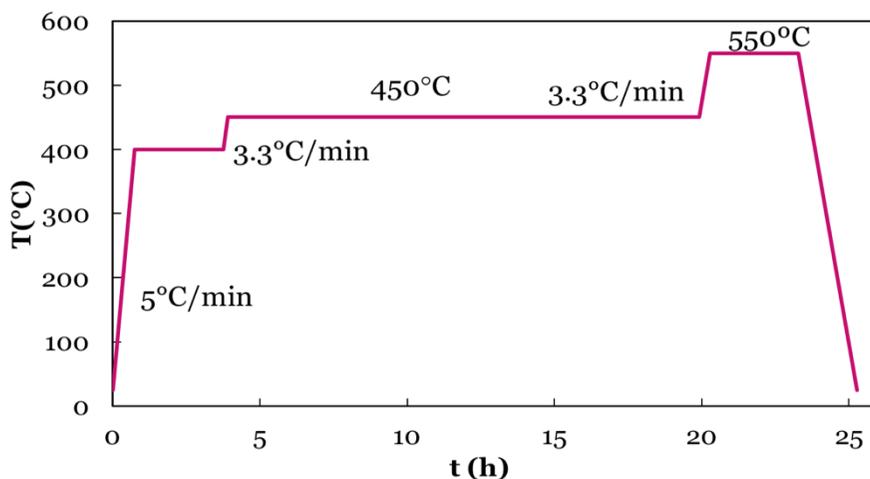


Figura 2.7. Secuencia de la calcinación de la zeolita amónica.

También se han preparado zeolitas modificadas, mediante la incorporación de Fe, Ni y Co, por intercambio iónico e impregnación a humedad incipiente. De acuerdo con la bibliografía (Heveling y cols., 2003) el método utilizado tiene una notable incidencia en la dispersión del metal.

2.2.1.1. Incorporación de metales por intercambio iónico

Se ha seguido el procedimiento propuesto por Pawelec y cols. (2004) y esquematizado en la Figura 2.8. Para ello, se han empleado soluciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98 %), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98 %) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac 99 %) de diferente concentración (0.5 y 1 M), con el objetivo de obtener diferentes cargas metálicas (Me) sobre la zeolita HZ-30 de referencia.

El intercambio se ha llevado a cabo con la zeolita en la forma amónica ($\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$), con una relación volumen disolución/masa zeolita de aproximadamente 20. Para ello se preparan las

disoluciones de los distintos metales con las concentraciones molares deseadas. Se lleva a cabo la agitación de la mezcla a 60 °C y una velocidad de agitación de 100 rpm durante 8 h, alcanzándose así el equilibrio. El sólido se separa por centrifugación y se lava 2 veces con agua desionizada a temperatura ambiente; el primer lavado se realiza durante 2 h y el segundo durante 10 h. El sólido se separa por filtración y se seca a temperatura ambiente durante 24 h y posteriormente otras 24 h a 110 °C. Por último, el sólido se calcina para eliminar el amoniaco y obtener la forma ácida de la zeolita, siguiendo el procedimiento mostrado en la Figura 2.8. (Benito, 1995).

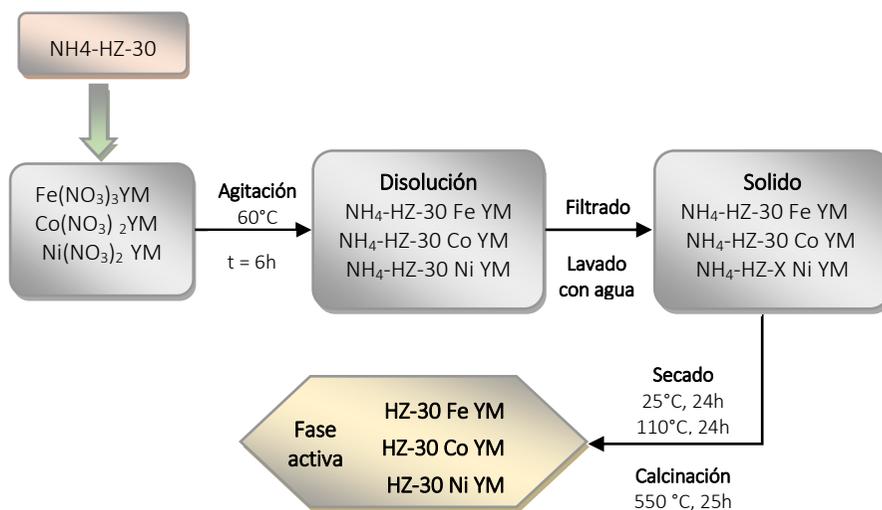


Figura 2.8. Etapas en la preparación de las zeolitas Me/HZSM-5 mediante intercambio iónico.

2.2.1.2. Incorporación de metales por impregnación a humedad incipiente

El procedimiento, propuesto por Romero y cols. (1996), se muestra en la Figura 2.9. Una vez obtenida la zeolita HZ-30 en su forma ácida (calcina con la secuencia de la Figura 2.7) se procede a añadir lentamente la disolución del nitrato del

correspondiente metal (Fe, Ni o Co) en un rotavapor *Büchi Waterbath B-480*, a vacío y a 50 °C. A las zeolitas modificadas se han denominado HZ-30MeY%, donde Me indica el metal incorporado, e Y% el porcentaje nominal en peso de metal (0.5, 1, 2 y 4%). Las muestras obtenidas se secan durante 24 h en un horno a 110 °C.

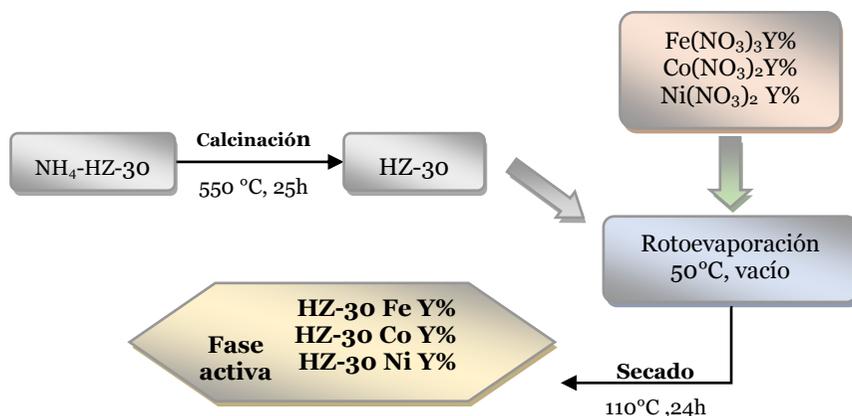


Figura 2.9. Etapas en la preparación de las zeolitas Me/HZSM-5 mediante impregnación a humedad incipiente.

2.2.2. Obtención del catalizador

Los catalizadores (denominados como las correspondientes fases activas de zeolita) se han obtenido (Figura 2.10) mezclando cada zeolita (50 % en peso) con un aglomerante (pseudoboehmita *Sasol Germany*, 32 % en peso) y con una carga inerte (dispersión coloidal de α -alúmina *Alfa Aesar*, 18 % en peso). La utilización de una dispersión coloidal en vez de una carga inerte sólida, facilita la preparación del catalizador y favorece la homogenización de la muestra. Las partículas de catalizador se han preparado por extrusión húmeda. Posteriormente los extruídos se secan a temperatura ambiente durante 24 h y se tamizan hasta un diámetro de partícula en el intervalo 0.12-0.3 mm. Las partículas de este tamaño se secan a 110 °C durante 24 h y luego se calcinan a 575 °C durante 2 h, condiciones que aportan una elevada estabilidad

hidrotérmica a la zeolita, lo cual es un requisito indispensable para la utilización del catalizador en ciclos de reacción-regeneración. La regeneración se realiza por combustión del coque a 550 °C (Benito y cols., 1996a; Gayubo y cols., 2003). Además, a la temperatura de calcinación de 575 °C la pseudoboehmita adquiere la estructura de la γ -Al₂O₃ con una elevada resistencia mecánica (Boumaza y cols., 2009).

En la Figura 2.11 se muestran las imágenes de los catalizadores preparados, cuya denominación es descrita en la Tabla 2.8.

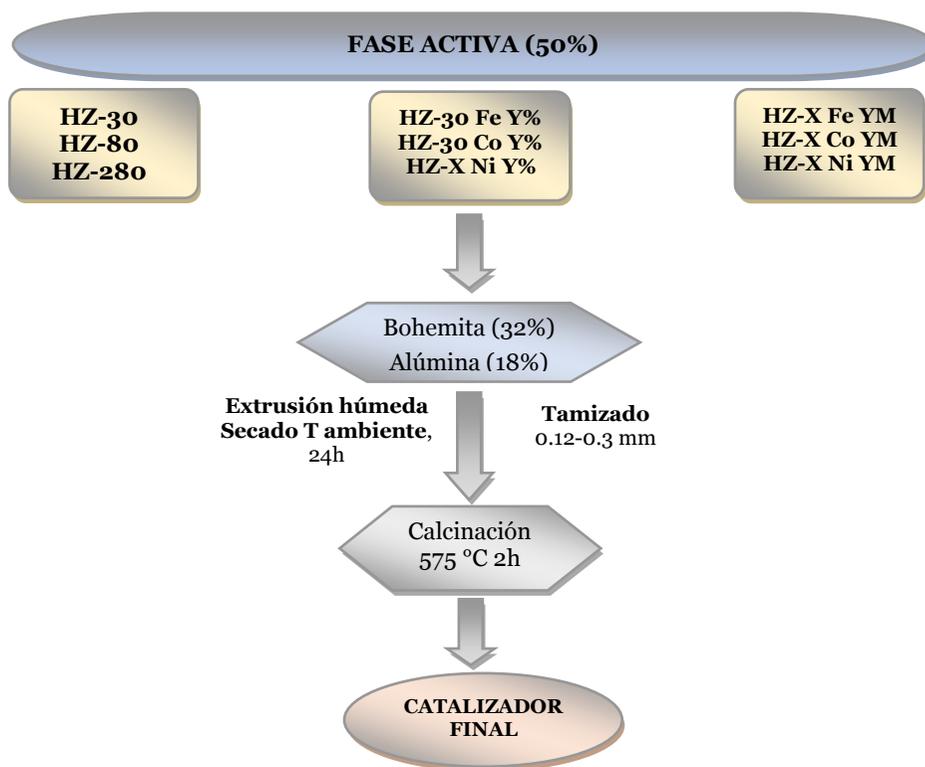


Figura 2.10. Método de síntesis de los catalizadores.

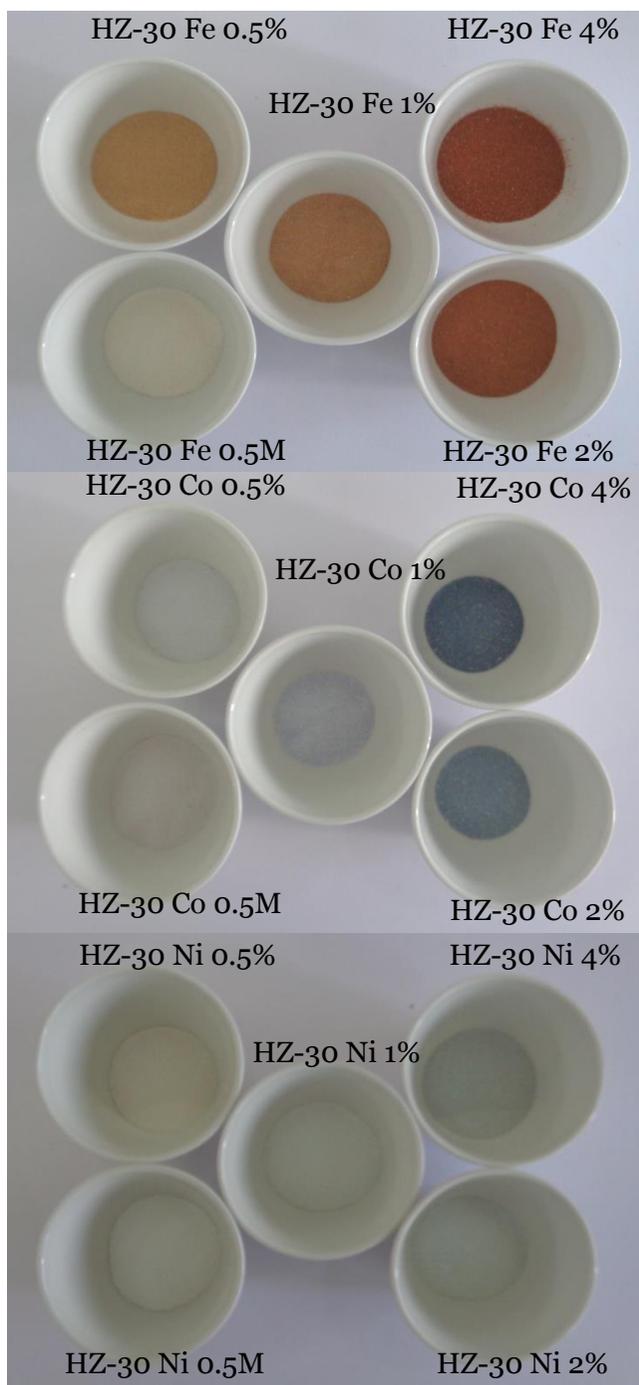


Figura 2.11. Imágenes de los catalizadores Me/HZSM-5.

Tabla 2.8. Denominación de los catalizadores.

Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Zeolita	Incorporación de Fe	Incorporación de Co	Incorporación de Ni
30	HZ-30	HZ-30 Fe 0.5M	HZ-30 Co 0.5M	HZ-30 Ni 0.5M
		HZ-30 Fe 0.5%	HZ-30 Co 0.5%	HZ-30 Ni 0.5%
		HZ-30 Fe 1%	HZ-30 Co 1%	HZ-30 Ni 1%
		HZ-30 Fe 2%	HZ-30 Co 2%	HZ-30 Ni 2%
		HZ-30 Fe 4%	HZ-30 Co 4%	HZ-30 Ni 4%
80	HZ-80			
280	HZ-280			

La aglomeración de la zeolita en una matriz con mesoporos (γ -Al₂O₃) y macroporos (α -Al₂O₃), además de aportar resistencia mecánica a las frágiles partículas de zeolita HZSM-5, y permitir conformar partículas con el tamaño adecuado para su uso en un reactor de lecho fijo, genera una estructura porosa jerarquizada, que mejora la accesibilidad de los reactantes a la superficie externa de los cristales de zeolita (al separarlos ordenadamente, evitando su cohesión). Además, favorece la difusión hacia el exterior de los canales cristalinos de los compuestos carbonosos (coque) en el interior de estos canales, retrasando su bloqueo, así como el de las entradas de los canales, lo que tiene como consecuencia la atenuación de la desactivación. También favorece la disipación del calor en la regeneración, aumentando la estabilidad hidrotérmica del catalizador (Aguayo y cols., 2005a).

La utilización de pseudoboehmita como aglomerante de la zeolita HZSM-5, en lugar de otro material como la bentonita, presenta la ventaja de que tras la calcinación se conforma la fase γ -Al₂O₃, con una estructura mesoporosa definida y sin presencia de metales, que puedan tener una actividad catalítica no controlada.

Además, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene centros ácidos débiles, cuya actividad puede contribuir, mediante reacciones “en cascada”, con las catalizadas en el interior de los cristales de zeolita, a mejorar la actividad y selectividad del catalizador, tal como han comprobado Pérez-Uriarte y cols. (2016b) en la conversión de DME en olefinas.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las técnicas de caracterización de las zeolitas y de los catalizadores frescos y desactivados se agrupan de acuerdo con sus objetivos:

- i) Determinación de las propiedades estructurales y químicas: espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento inductivo de plasma (ICP-AES), reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- ii) Determinación de las propiedades físicas (superficie específica, volumen de poros, distribución de volumen de poros y diámetro medio de poro): isothermas de adsorción-desorción de N₂.
- iii) Determinación de las propiedades ácidas del catalizador (acidez total, distribución de fuerza ácida y naturaleza de los centros): adsorción-desorción de NH₃ combinada con análisis termo-gravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- iv) Caracterización del coque: desorción a temperatura programada con N₂ (TPD), combustión a temperatura programada (TPO), análisis FTIR y TPO simultáneos, y extracción del coque soluble en clorometano y análisis cromatográfico.

2.3.1. Propiedades químicas y estructurales

2.3.1.1. Espectroscopía de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma (ICP-AES)

La espectroscopía ICP-AES se ha realizado en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU. El método consiste en disgregar una muestra (50 mg) de catalizador en una mezcla de

ácidos (HNO₃ y HCl en relación 1:3) a 100 °C durante 24 h. La disolución obtenida se lleva a sequedad parcial por evaporación y posteriormente es retomada con HNO₃ concentrado. Tras 24 h en placa calefactora se procede a la dilución de la disolución obtenida. Esta disolución es analizada en un espectrofotómetro de emisión óptica con fuente de plasma (ICP-AES) *Perkin Elmer, 8300*.

2.3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de DRX se han llevado a cabo en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU. El equipo utilizado ha sido un difractómetro *PANalytical Xpert PRO*. Se ha usado un tubo de 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 de estado sólido PixCel (longitud activa en 2 θ 3.347°). La toma de datos ha sido realizada en continuo, con un ángulo de inicio 2 θ = 6°, un ángulo final de 2 θ = 60°, paso de escaneo de 2 θ = 0.026° y tiempo de medida por paso de 600/255 por canal, empleando una rendija de divergencia fija de 1°.

El tamaño promedio de partícula de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se ha calculado mediante la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{K \lambda}{B \cos\theta} \quad (2.2)$$

donde K es el factor de forma que representa la esfericidad de las partículas (se ha tomado un valor de 0,9); λ es la longitud de onda de la radiación empleada ($\lambda_{\text{media}} = 1.5418 \text{ \AA}$); θ es la posición angular del máximo de la línea de difracción; B es la anchura a mitad de altura de una línea de difracción.

La cristalinidad relativa de los catalizadores se ha calculado mediante la norma ASTM D5758-01 (Al-Dughaiter y de Lasa,

2014). La opción de cálculo ha sido emplear los picos integrados de los ángulos de refracción en el intervalo $2\theta = 22.5-25^\circ$. Estos picos han sido deconvolucionados mediante el programa WinPLOT (Roisnel y Rodríguez-Carvajal, 2014). Una vez obtenidas las áreas de los máximos de difracción, se ha tomado la zeolita HZSM-5 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=280$ como referencia, ya que es la que muestra mayores intensidades en los diagramas de difracción, y se ha relacionado las áreas de cada una de las muestras con la de referencia:

$$\text{Cristalinidad (\%)} = \frac{\text{Intensidad}}{\text{Intensidad}_{\text{referencia}}} \cdot 100 \quad (2.3)$$

2.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los catalizadores ha sido analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM), en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU, con un microscopio electrónico de barrido *JEOL/JSM-700f*, equipado con accesorios de espectroscopía de energía, EDS y operado a 25 kW.

2.3.1.4. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los catalizadores preparados se han caracterizado mediante TPR, con el fin de determinar la temperatura de reducción de las diferentes especies metálicas sobre los diferentes soportes, así como las cantidades relativas de las especies reducidas de Ni, Fe o Co. Los experimentos se han realizado sometiendo al catalizador en forma oxidada a un aumento de temperatura programada, en una corriente gaseosa reductora, registrando los consumos de H_2 . Para ello, se ha empleado el equipo *Autochem 2920 de Micromeritics*, con un detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras (masa metálica aproximada de 15 mg) se han tratado previamente mediante barrido, durante 1 h, con una secuencia de 10 C min^{-1} y en flujo de He hasta $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente se han enfriado a temperatura ambiente. Los perfiles de reducción se han obtenido

con un flujo de 10% H₂/Ar (50 cm³ min⁻¹), en una secuencia de 10 °C min⁻¹ desde 25 a 950 °C.

2.3.2. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los catalizadores se han evaluado a partir las isothermas de adsorción-desorción de N₂, utilizando un equipo *Micromeritics ASAP-2100*. La muestra se desgasifica previamente a 150 °C con un vacío de 2·10⁻³ mm Hg durante 8 h, para la eliminación de impurezas y gases fisorbidos. Posteriormente, la muestra se somete a presiones crecientes de N₂ a 77 K hasta alcanzar la saturación, en el intervalo de presiones relativas de 0.01 a 1 (Webb y Orr, 1997).

La superficie específica BET (S_{BET}) se ha determinado de acuerdo a la ecuación de BET simplificada. La superficie exterior (S_{ext}) y el volumen de microporos (V_{micro}) se han determinado mediante el método t, utilizando la ecuación de Harkins-Jura que emplea como curva t de referencia propuesta por Lippens y Boer (1965). El volumen total de poros (V_p) se obtiene a partir de la cantidad de N₂ adsorbida a saturación (P/P₀=0.98), siguiendo la regla de Gurvitsch (1915). El volumen de mesoporos (V_{meso}) se obtiene por diferencia del volumen total y el volumen de microporos. La distribución de volumen de poros y el tamaño medio de poros se determinan por el método de BJH (Barrer-Joyner-Halenda).

2.3.3. Propiedades ácidas

2.3.3.1. Acidez total y distribución de la fuerza ácida

La acidez total y la distribución de la fuerza ácida del catalizador se han determinado a partir de los resultados de la adsorción-desorción de NH₃, lo que es habitual para el análisis de la acidez de catalizadores de zeolita HZSM-5 (Al Dughaiter y de Lasa,

2014). 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 calorímetro permite la medida simultánea del flujo de calor y la variación de masa adsorbida, de modo que la relación directa entre ambas señales, durante la adsorción diferencial de NH_3 a $150\text{ }^\circ\text{C}$, proporciona una medida de la distribución de fuerza ácida de los centros (Sharma y cols., 1993; Gorte, 1999). El procedimiento experimental para llevar a cabo la calorimetría diferencial de adsorción de la base (NH_3) consta de las siguientes etapas: (1) barrido de la muestra con He ($80\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, para eliminar toda posible impureza; (2) estabilización de la temperatura en $150\text{ }^\circ\text{C}$ con un caudal de He de $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; (3) saturación de la muestra mediante inyección continua de NH_3 ($50\text{ }\mu\text{l min}^{-1}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$) y; (4) barrido con He ($20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) a $150\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar el NH_3 fisisorbido.

En la Figura 2.12 se muestra como ejemplo un resultado del análisis termogravimétrico de adsorción-desorción de NH_3 , correspondiente a la zeolita HZ-30. El análisis proporciona la evolución con el tiempo de: (i) la masa acumulada, (ii) la derivada con el tiempo de la masa, 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 adsorción del NH_3 . La cantidad total de base quimiadsorbida (la que permanece adsorbida tras la desorción a $150\text{ }^\circ\text{C}$) corresponde a la medida de la acidez total o cantidad de centros ácidos de la muestra, en este caso 0.765 mmol g^{-1} .

Una vez que las muestras se han saturado con el NH_3 , se procede a la desorción mediante calentamiento de la muestra a $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$, en corriente de He ($20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), registrándose en el espectrómetro de masas en línea la señal correspondiente a la base. El área bajo la curva TPD también indica la acidez total, y las temperaturas de desorción indican la fuerza ácida de los centros

activos, siendo los de menor acidez los que tienen menor capacidad de retención del NH_3 y muestran una menor temperatura de desorción.

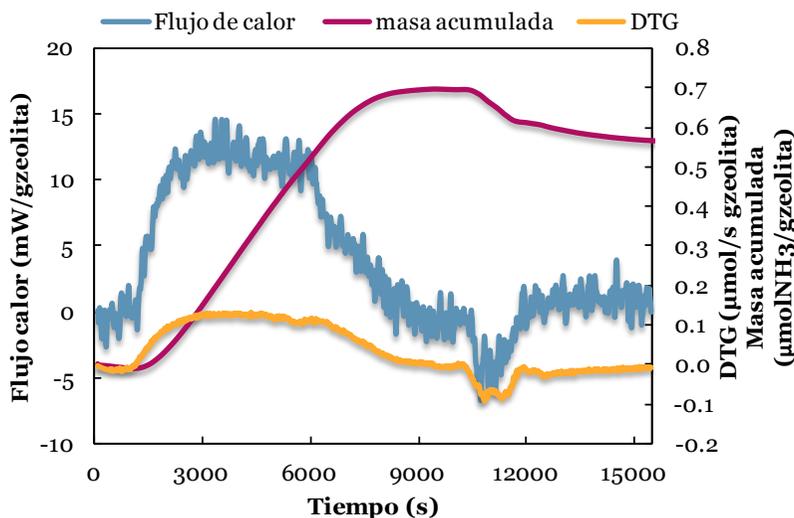


Figura 2.12. Análisis termogravimétrico de la adsorción-desorción de NH_3 a $150\text{ }^\circ\text{C}$ sobre la zeolita HZ-30.

2.3.3.2. Naturaleza de los centros ácidos (Brönsted/Lewis)

Para la determinación de la naturaleza de los centros ácidos de los catalizadores se ha empleado la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Con esta técnica se determina la presencia de centros Brönsted (B) y Lewis (L) mediante la adsorción de piridina (Datka y cols., 1998) cuyos enlaces piridina-B y piridina-L tienen unas bandas de adsorción características en el intervalo $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ del espectro FTIR (Tabla 2.9).

La relación de centros B/L se determina mediante el cociente de las áreas de las bandas a 1545 cm^{-1} , que corresponde a la vibración del ión piridinio y a 1450 cm^{-1} , correspondiente a la piridina coordinada con los centros Lewis (Barzetti y cols., 1996; Busch y cols., 2004). Las áreas son corregidas con los coeficientes

aparentes de extinción integrados, cuyos valores son de 1.67 y 2.2 para los centros Brönsted y Lewis respectivamente (Emeis, 1993).

Tabla 2.9. Bandas características del espectro de adsorción infrarroja de piridina sobre centros ácidos.

Centro	Unión	Bandas (cm ⁻¹)
Brönsted	Ion piridino PyH ⁺	1550-1535
Lewis	Piridina coordinada	1634-1600; 1595; 1575; 1490;1455-1441

El análisis se ha realizado en una cámara catalítica *HTHPC Specac*, conectada a un espectrofotómetro FTIR *Nicolet 6700 de Thermo Scientific*, con un detector de Hg-Cd-Te (MCT/B). Se toman 30 mg aproximadamente de la muestra previamente molida y se prensa, obteniéndose una pastilla de área 1 cm². Se realiza un barrido inicial de a 380 °C con una secuencia de 5 °C min⁻¹, con un vacío de 400 mbar, obtenido mediante una bomba rotatoria *Vacuum Brand*. Posteriormente, se enfría la muestra hasta 150 °C y se elimina el vacío, se toma un blanco de la muestra y a continuación se realizan pulsos de piridina hasta la saturación de la muestra. Una vez alcanzada la saturación se registra el espectro FTIR.

2.3.4. Análisis de la naturaleza y el contenido de coque

2.3.4.1. Combustión a temperatura programada (TPO)

El contenido de coque depositado en los catalizadores se ha determinado mediante oxidación a temperatura programada (TPO), en una termobalanza TGA Q5000 de TA Instruments. Previamente, la muestra es sometida a un barrido con un caudal de 30 cm³ min⁻¹ de He (Air liquide, 99,99% de pureza) a la temperatura de reacción, durante 20 min, para estabilizar el coque (eliminando los volátiles

adsorbidos) y asegurar la reproducibilidad de los resultados (Aguayo y cols., 2003).

El análisis consta de las siguientes etapas:

- i) Estabilización de la muestra a 200 °C durante 15 min, con un flujo de 40 cm³ min⁻¹ de N₂.
- ii) Calentamiento hasta 400 °C con una secuencia de 10 °C min⁻¹, manteniendo esta temperatura durante 20 min con un flujo de 40 cm³ min⁻¹ de N₂ (TPD de N₂).
- iii) Enfriamiento hasta 200 °C con una secuencia de 30 °C min⁻¹, manteniendo la temperatura durante 5 min.
- iv) Estabilización del caudal de aire (21 % O₂), 40 cm³ min⁻¹, a 200 °C durante 15 min.
- v) Combustión con una secuencia de 3 °C min⁻¹ hasta 575 °C, manteniendo esta temperatura durante 60 min.
- vi) Enfriamiento hasta 200 °C con una secuencia de 20 °C min⁻¹, manteniendo la temperatura durante 5 min.

Los valores de temperatura, masa, y velocidad de pérdida de masa son registrados en continuo.

2.3.4.2. Extracción del coque soluble

Para identificar las especies del coque retenidas en el catalizador se ha realizado una extracción de coque soluble en clorometano. Este análisis consta de las siguientes etapas (Wulfers y cols., 2013; Ibáñez, 2016):

- i) Disgregación del catalizador en HF. Se ha tomado una masa de catalizador de 60 mg y se han añadido 480 µl de HF (40 % masa), manteniéndose la relación de 1 g de catalizador/8 ml de HF.
- ii) Neutralización de la disolución con NaOH 0.1 M. Una vez neutralizada se añade el disolvente, clorometano, para la extracción de la fase orgánica.

- iii) Extracción de la fase orgánica y concentración de la misma por evaporación del disolvente.
- iv) Análisis de la muestra líquida en un cromatógrafo GC-MS *QP2010S* de *Shimadzu*.

2.3.4.3. Combustión a temperatura programada acoplada a MS y espectroscopía infrarroja simultánea (FTIR-TPO)

El análisis se realiza en una cámara catalítica *Specac*, conectada en serie a un espectrofotómetro *Nicolet 6700* y acoplada a un espectrómetro de masas *GSD 320 O2* de *Pfeiffer Vacuum*.

El procedimiento consiste en la preparación de una pastilla prensada, con una masa de catalizador desactivado de 30 mg, aplicando una fuerza equivalente a 10 t cm^{-2} durante 20 min. Se introduce la pastilla en la cámara y se calienta con una secuencia de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$, con un flujo de He de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Alcanzada esta temperatura se mantiene durante 20 min, mientras se toman espectros FTIR de las especies desorbidas, con una frecuencia de 0.2 min^{-1} .

La siguiente fase del experimento consiste en enfriar la muestra hasta $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y comenzar la combustión con una secuencia de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $550 \text{ }^\circ\text{C}$, y un caudal de aire de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, manteniendo la temperatura y flujo de aire durante 1 h, para asegurar la combustión completa del coque. Durante la fase de combustión se graban los espectros FTIR de evolución de la composición del coque, con una frecuencia de 0.2 min^{-1} y, simultáneamente, se registra en el espectrómetro de masas la señal de CO_2 ($m/e = 44$) que cuantifica la masa de coque quemada.



Capítulo III

Propiedades de los catalizadores

3. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

En este capítulo se estudia el efecto sobre las propiedades de la zeolita y del catalizador, de la composición (relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) y modificaciones en la zeolita HZSM-5 por incorporación de Fe, Co y Ni.

3.1. PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades texturales de las zeolitas y de los catalizadores correspondientes, se han determinado como se ha descrito en el Apartado 2.3.2, a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 . En la Figura 3.1 se muestran estas isothermas de las zeolitas HZSM-5 con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.1a) y de los catalizadores preparados con las mismas (Figura 3.1b). Mientras las isothermas de las zeolitas corresponden al tipo I (Thommes y cols., 2015), característico de sólidos microporosos, las isothermas para los catalizadores tienen un ciclo de histéresis a presiones relativas superiores a 0.6, característico de materiales mesoporosos (Epelde, 2013) y en este caso debido al carácter mesoporoso de la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En las Tablas 3.1 y 3.2 se recogen los resultados de las propiedades características (superficie específica BET y de microporos, y volumen de meso- y de microporos, para las zeolitas (sin modificar y modificadas por incorporación de metales) y para los catalizadores preparados con esas zeolitas, respectivamente. En primer lugar, se observa que al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 en el intervalo 30-280, disminuye la microporosidad (superficie y volumen de microporos) de la zeolita HZSM-5, y la mesoporosidad es máxima para la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$, con el mayor valor de la superficie BET y del volumen de mesoporos.

La incorporación por impregnación de Fe y Co en la zeolita HZ-30, tiene como consecuencia la disminución de la superficie

BET, y de la superficie y volumen de microporos (Tabla 3.1 y Figura 3.2a para el Fe). Esta disminución es progresiva al aumentar el contenido de metal, sin que se vea afectado el volumen de mesoporos. El efecto de la incorporación de Ni por impregnación es similar, pero sin embargo no es progresivo, sino independiente del contenido de Ni por encima del 0.5 % en masa. Este bloqueo de los microporos de la zeolita HZSM-5 por los átomos de metal es característico del método de impregnación (Jiang y cols., 2008).

El bloqueo de los microporos de la zeolita es menor cuando la incorporación de metal se realiza mediante intercambio iónico, de forma que las superficies BET y de microporos solo disminuyen ligeramente en la incorporación de Co y Ni. Incluso la superficie BET aumenta ligeramente con la incorporación de Fe, lo que puede atribuirse al menor tamaño del átomo de Fe (2.48 Å), frente al de Co o Ni (2.5 Å). También se observa un ligero aumento en el volumen de mesoporos para las zeolitas sometidas a intercambio iónico con Fe y Ni.

Atendiendo a los resultados para los catalizadores (Tabla 3.2 y Figura 3.2b para el Fe) se observa un gran efecto de la aglomeración, como consecuencia de la contribución de los mesoporos de la matriz (de γ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃). Téngase en cuenta que la γ -Al₂O₃ obtenida por calcinación de la pseudoboehmita utilizada como aglomerante, tiene un mayor volumen de mesoporos, pero menor superficie específica y volumen de microporos (193 m² g⁻¹ y 0.011 cm³ g⁻¹, respectivamente) que las zeolitas HZSM-5 (Pérez-Uriarte, 2015). En consecuencia, la superficie específica y el volumen de microporos de los catalizadores disminuye notablemente respecto a los valores de las zeolitas. En cambio, el volumen de mesoporos aumenta de manera significativa. Cabe señalar que este efecto de la aglomeración en la estructura porosa enmascara el efecto de la incorporación de metales en la zeolita.

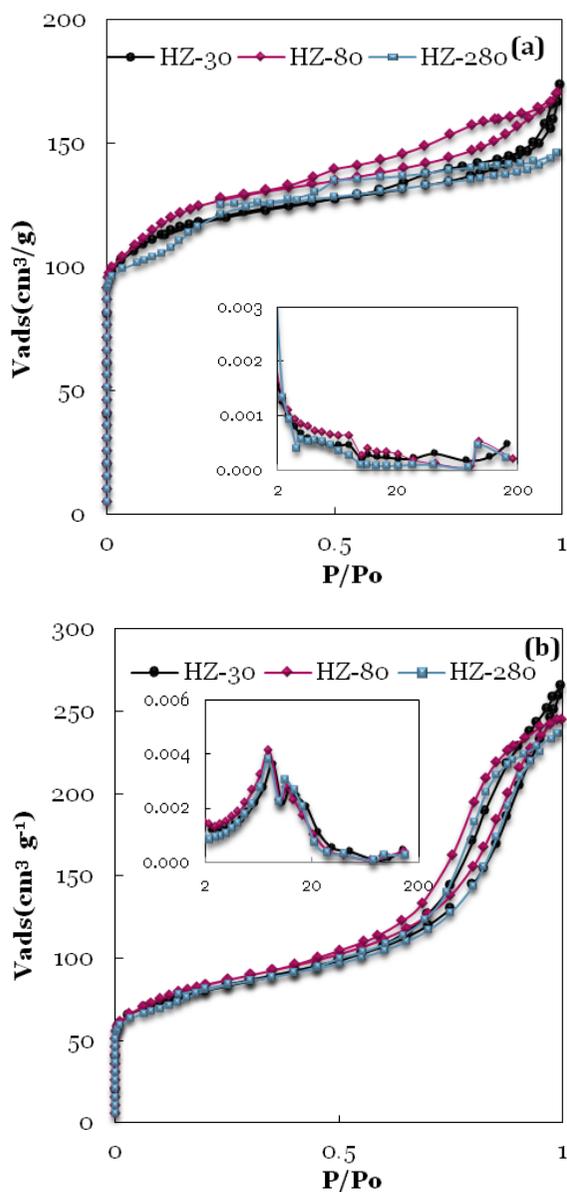


Figura 3.1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de zeolitas HZSM-5 con diferente relación SiO₂/Al₂O₃ (a) y de los catalizadores finales (tras la aglomeración con boehmita y alúmina) (b).

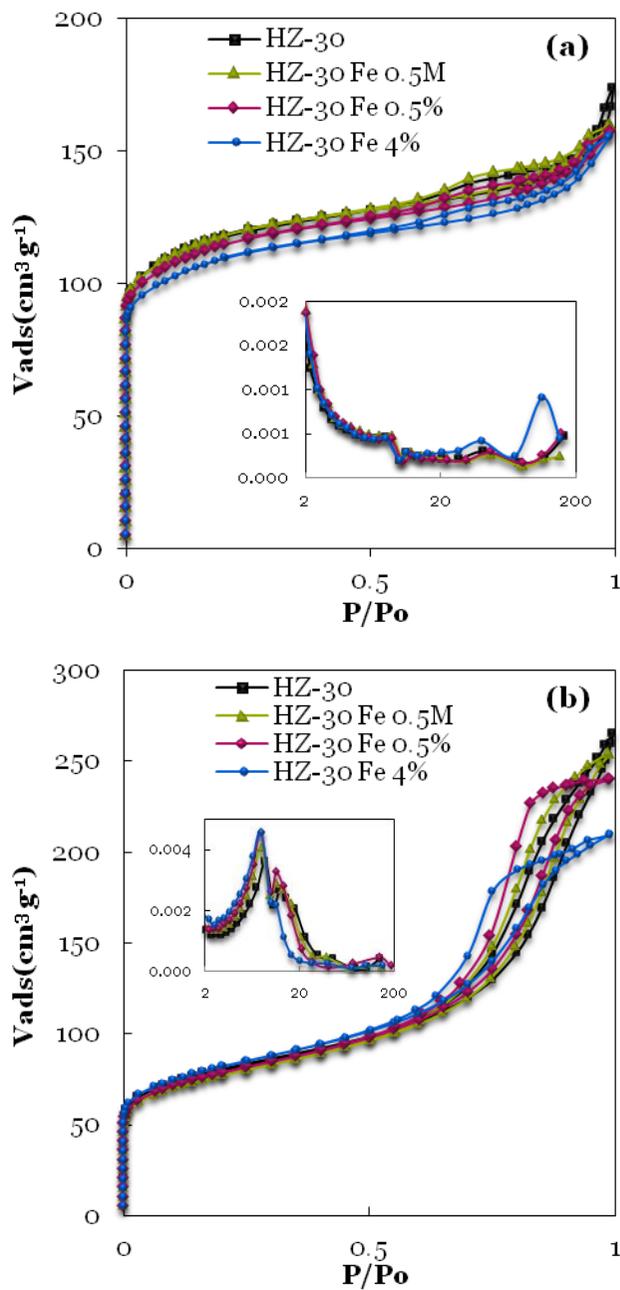


Figura 3.2. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de la zeolita HZ-30 modificada con Fe (a) y de los catalizadores preparados con estas zeolitas (b).

Tabla 3.1. Propiedades físicas de las zeolitas sin modificar y tras impregnación de metales.

Zeolita	S_{BET} (m²/g)	S_{micro} (m²/g)	V_{meso} (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)
HZ-30	419	314	0.24	0.134
HZ-30 Fe 0.5M	421	309	0.25	0.132
HZ-30 Fe 0.5%	408	296	0.24	0.127
HZ-30 Fe 1%	401	290	0.24	0.124
HZ-30 Fe 2%	393	282	0.24	0.121
HZ-30 Fe 4%	389	281	0.24	0.120
HZ-30 Co 0.5M	412	306	0.24	0.131
HZ-30 Co 0.5%	402	294	0.24	0.126
HZ-30 Co 1%	388	287	0.23	0.123
HZ-30 Co 2%	386	285	0.23	0.122
HZ-30 Co 4%	365	274	0.22	0.117
HZ-30 Ni 0.5M	412	305	0.25	0.130
HZ-30 Ni 0.5%	393	290	0.23	0.124
HZ-30 Ni 1%	391	289	0.23	0.124
HZ-30 Ni 2%	393	290	0.23	0.124
HZ-30 Ni 4%	391	289	0.23	0.124
HZ-80	448	309	0.26	0.129
HZ-280	408	223	0.22	0.092

Tabla 3.2. Propiedades físicas de los catalizadores preparados con las zeolitas sin modificar y con la zeolita HZ-30 modificada con la incorporación de metales.

Catalizador	S_{BET} (m²/g)	S_{micro} (m²/g)	V_{meso} (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)
HZ-30	266	124	0.38	0.05
HZ-30 Fe 0.5M	272	125	0.38	0.05
HZ-30 Fe 0.5%	287	128	0.37	0.06
HZ-30 Fe 1%	281	119	0.35	0.05
HZ-30 Fe 2%	283	125	0.37	0.06
HZ-30 Fe 4%	278	136	0.33	0.06
HZ-30 Co 0.5M	274	126	0.39	0.06
HZ-30 Co 0.5%	282	134	0.38	0.06
HZ-30 Co 1%	271	118	0.35	0.05
HZ-30 Co 2%	274	122	0.32	0.05
HZ-30 Co 4%	276	134	0.32	0.06
HZ-30 Ni 0.5M	265	115	0.36	0.05
HZ-30 Ni 0.5%	269	125	0.36	0.05
HZ-30 Ni 1%	265	117	0.38	0.05
HZ-30 Ni 2%	262	115	0.35	0.05
HZ-30 Ni 4%	261	109	0.37	0.05
HZ-80	294	135	0.37	0.06
HZ-280	278	103	0.36	0.04

3.2. PROPIEDADES QUÍMICAS Y ESTRUCTURALES

3.2.1. Contenido metálico de las zeolitas

La Tabla 3.3 recoge los valores obtenidos del análisis químico, mediante el procedimiento descrito en el Apartado 2.3.1.1., de la zeolita HZ-30 modificada con diferentes contenidos de Fe, Co y Ni mediante impregnación a humedad incipiente. Se puede observar que no hay diferencias significativas entre el contenido metálico nominal y el real, por lo que se puede considerar que la impregnación se ha realizado correctamente. Por el contrario, la incorporación de los metales mediante intercambio iónico no dio lugar a los contenidos nominales de metal y, además, el contenido no resultó reproducible tras repetidos ensayos. En consecuencia, en la tesis se ha centrado el estudio de los catalizadores con metal en la zeolita, a los preparados por impregnación del metal.

Tabla 3.3. Contenido metálico de las zeolitas.

Zeolita	Fe (%)	Co (%)	Ni (%)
HZ-30 Fe 0.5 %	0.57		
HZ-30 Fe 1 %	0.98		
HZ-30 Fe 2 %	1.96		
HZ-30 Fe 4 %	3.98		
HZ-30 Co 0.5 %		0.49	
HZ-30 Co 1 %		1.01	
HZ-30 Co 2 %		1.88	
HZ-30 Co 4 %		3.95	
HZ-30 Ni 0.5 %			0.50
HZ-30 Ni 1 %			0.99
HZ-30 Ni 2 %			1.88
HZ-30 Ni 4 %			3.95

3.2.2. Especies metálicas en las zeolitas

En las Figura 3.3-3.5 se muestran las curvas de TPR de las zeolitas modificada con Fe, Co y Ni, respectivamente. En la Figura 3.3 se observan 3 picos de reducción, que aumentan con el contenido metálico de la zeolita. El pico (a), en el intervalo 300-400°C corresponde a la reducción del Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Posteriormente, el pico (b) a 400-500°C, corresponde a la reducción del Fe_3O_4 a FeO , y finalmente, este FeO se reduce en el intervalo 600-700°C a Fe (pico (c)) (Lai y Vesper, 2016).

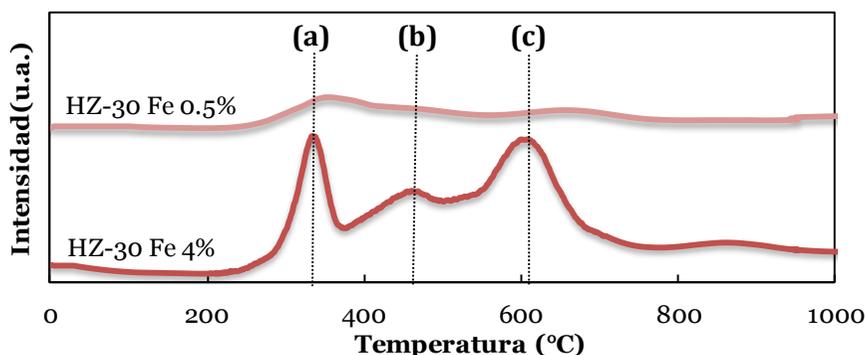


Figura 3.3. Curvas de TPR de la zeolita modificada con dos concentraciones de Fe.

Con la incorporación de Co (Figura 3.4) también se observan 3 picos en el TPR. En el intervalo 200-300 °C se observa un pico (a) que se atribuye a la reducción a CoO del Co_3O_4 presente en la superficie externa de los cristales de zeolita (Zhang y cols., 2007; Liang y cols., 2017). Posteriormente a 300-400 °C, el CoO se reduce a Co (pico (b)). El pico (c) a 600-700 °C puede atribuirse a la reducción de silicatos de Co formados durante la precipitación del Co (Jong y Cheng, 1995; Gervasini, 1999).

La incorporación de Ni (Figura 3.5) da lugar a dos bandas de reducción. La primera, a 300-400 °C (a), corresponde con la reducción del NiO a Ni . La banda (b) a 400-500 °C, corresponde a

la reducción de especies de NiO de diferente tamaño de partícula (Yin y cols., 2005; Li y cols., 2015).

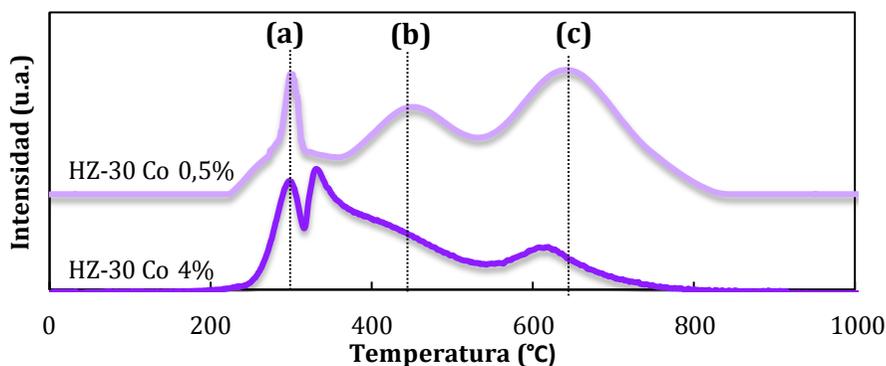


Figura 3.4. Curvas de TPR de la zeolita modificada con dos concentraciones de Co.

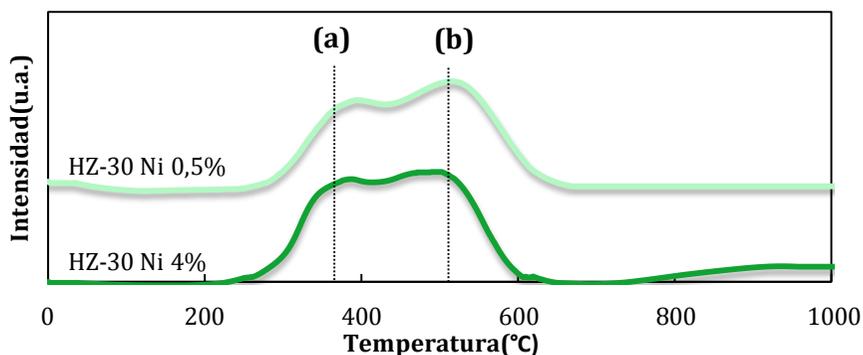


Figura 3.5. Curvas de TPR de la zeolita modificada con dos concentraciones de Ni.

3.2.3. Cristalinidad de las zeolitas

Se ha estudiado la cristalinidad de las zeolitas utilizadas en la preparación de los catalizadores, mediante difracción de rayos X siguiendo la metodología descrita en el Apartado 2.3.1.2. En la Figura 3.6 se comparan los diagramas de difracción de las zeolitas HZSM-5 con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estos diagramas son

similares a los de la zeolita HZSM-5 de referencia (estructura MFI, Pnma, N^a62) recogido en el Atlas Internacional de Zeolitas (Baerlocher y cols., 2007). Se observan dos picos de refracción a bajos ángulos de refracción ($2\theta = 8-9.1^\circ$), correspondientes a los planos [011] y [200] respectivamente, y cuya intensidad disminuye al aumenta el contenido de Al_2O_3 en la zeolita. Este efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ también se ve reflejado, aunque en menor medida, en los picos que aparecen en el intervalo del ángulo de refracción $2\theta = 22.5-25^\circ$, correspondientes a los planos [0 5 1], [5 0 1], [3 0 3] y [3 1 3].

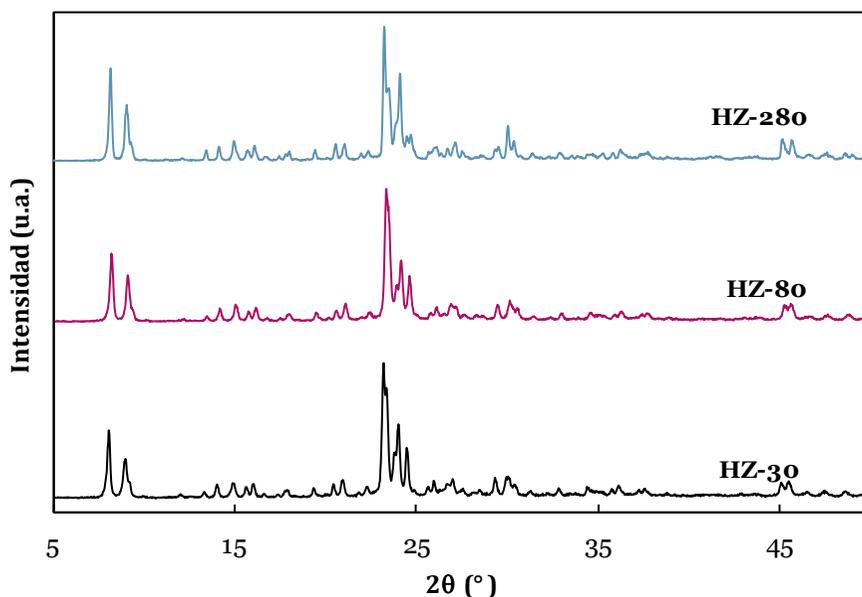


Figura 3.6. Diagramas de DRX para la zeolita HZSM-5 con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (intensidad de la señal normalizada).

A modo de ejemplo del efecto de la incorporación de metales en la cristalinidad, se muestran en la Figura 3.7 los diagramas de DRX para la zeolita sin modificar y modificada con un 4 % en peso (contenido máximo en las zeolitas modificadas) de Fe, Co y Ni. En la zeolita modificada con Fe se observan picos característicos de refracción correspondientes al Fe_2O_3 señalados con el símbolo (*).

Para la zeolita modificada con Co aparecen picos característicos del Co_2O_3 (•) y en el caso de la zeolita modificada con Ni aparecen picos asociados al NiO (◊). Si bien no se muestran los resultados, cabe señalar que a medida que aumenta el contenido metálico en la zeolita, aumenta la intensidad del pico correspondiente al óxido metálico.

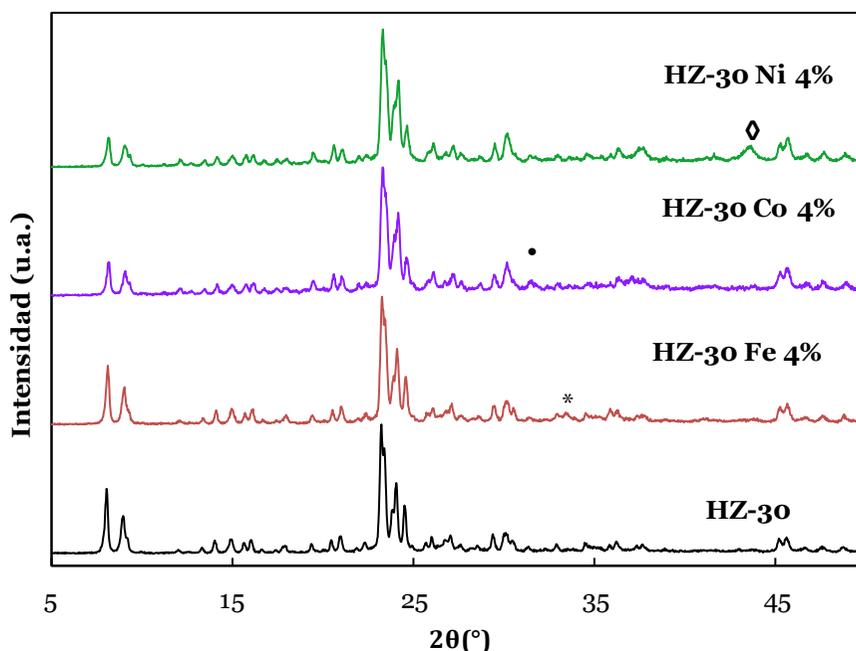


Figura 3.7. Diagramas de DRX para la zeolita HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$) original y modificada con un contenido del 4% en Fe, Co y Ni (intensidad de la señal normalizada).

La cristalinidad (referida a la de la zeolita HZ-280) y los tamaños de dominio coherente de difracción del cristal se han relacionado en la Tabla 3.3. Se puede observar que al disminuir la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita disminuye la cristalinidad. Respecto a la incorporación de metales, la incorporación de Fe disminuye la cristalinidad por encima del 2 %, con el Co por encima del 1 % y con el Ni incluso aumenta la cristalinidad para contenidos del 1 % y superiores. La tendencia general del diámetro medio de

crystal de la zeolita es que disminuye con la incorporación de metales, en particular con la incorporación de Ni, sin que se observe un efecto definido del contenido de metal.

Tabla 3.3. Tamaño medio de cristal y cristalinidad de las zeolitas HZSM-5 sin modificar y de la HZ-30 modificada con metales.

Zeolita	d_c (nm)	Cristalinidad (%)
HZ-280	114	100
HZ-80	96	98
HZ-30	117	92
HZ-30 Fe 0.5%	121	96
HZ-30 Fe 1%	71	92
HZ-30 Fe 2%	110	87
HZ-30 Fe 4%	83	67
HZ-30 Co 0.5%	83	95
HZ-30 Co 1%	95	84
HZ-30 Co 2%	83	84
HZ-30 Co 4%	66	58
HZ-30 Ni 0.5%	72	82
HZ-30 Ni 1%	76	109
HZ-30 Ni 2%	70	97
HZ-30 Ni 4%	65	92

3.2.4. Morfología y dispersión metálica en las zeolitas

Se han estudiado estas propiedades de la zeolita impregnada con metal, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), siguiendo la metodología descrita en el Apartado 2.3.1.3. En las Figuras 3.8-3.10 se muestran las imágenes SEM para la zeolita impregnada con Fe, Co y Ni, respectivamente.

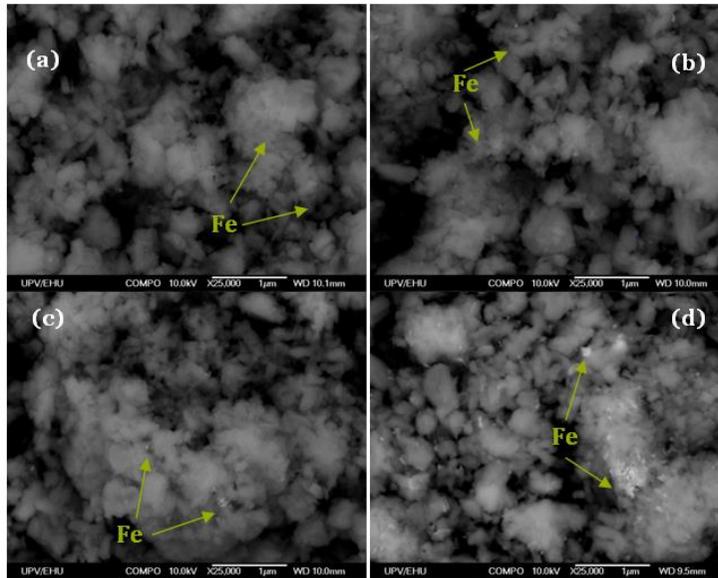


Figura 3.8. Imágenes SEM de la zeolita HZ-30 con contenidos de Fe del 0.5 % (a), 1 % (b), 2 % (c) y 4 % (d).

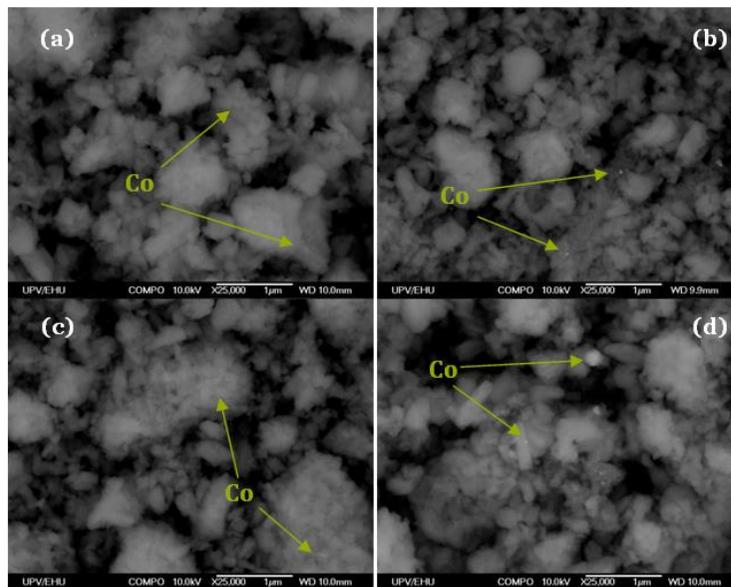


Figura 3.9. Imágenes SEM de la zeolita HZ-30 con contenidos de Co del 0.5 % (a), 1 % (b), 2 % (c) y 4 % (d).

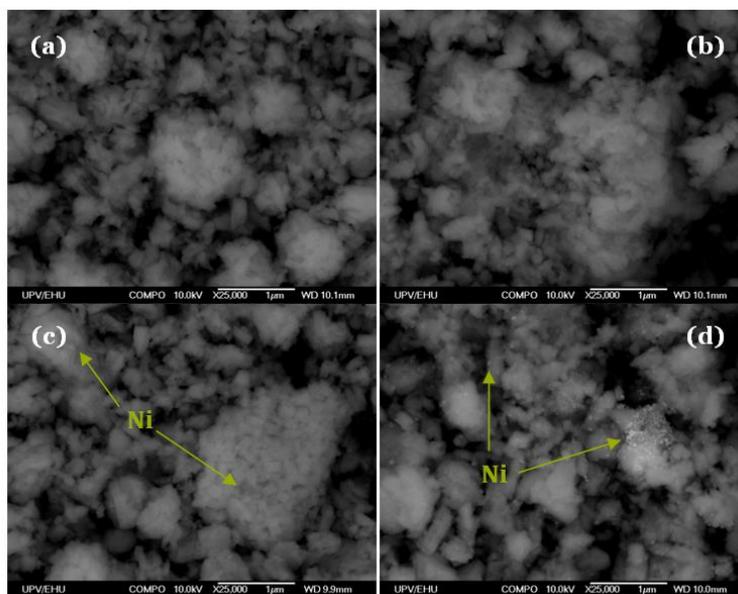


Figura 3.10. Imágenes SEM de la zeolita HZ-30 con contenidos de Ni del 0.5 % (a), 1 % (b), 2 % (c) y 4 % (d).

3.3. PROPIEDADES ÁCIDAS

El estudio realizado comprende el manejo de las técnicas descritas en el Apartado 2.3.3 para determinar el efecto sobre la acidez total y distribución de fuerza ácida de los centros, y sobre la naturaleza de los mismos (Brönsted o Lewis) de la aglomeración de las zeolitas en una matriz, de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita y de la incorporación de metales.

3.3.1. Acidez total y distribución de fuerza ácida

3.3.1.1. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

La acidez de zeolita HZSM-5 varía significativamente con la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como se puede observar en la Figura 3.11a, en la que se muestran las curvas de TPD de NH_3 de las tres zeolitas sin modificar. Para las tres se observan dos picos característicos de la zeolita HZSM-5, uno a baja temperatura que corresponde a centros débilmente ácidos y otro pico a alta temperatura, correspondiente a centros fuertes. Al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa un desplazamiento a menores temperaturas de los picos de desorción, lo que implica que los centros ácidos que liberan el NH_3 son más débiles. El área de ambos picos también disminuye considerablemente, lo que implica una disminución de la acidez total. Este efecto de disminución de la acidez total y fuerza ácida de la zeolita HZSM-5 al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está bien establecido en la bibliografía (Al Dughaiter y de Lasa, 2014)

En las curvas de distribución de la fuerza ácida de los centros de la Figura 3.11b se observa una disminución del calor desprendido al progresar la adsorción selectivamente en los centros Brönsted fuertemente ácidos (parcialmente externos a los cristales de zeolita) ($> 125 \text{ kJ mol}^{-1}$), centros Brönsted y Lewis moderadamente fuertes en los canales cristalinos ($85\text{-}125 \text{ kJ mol}^{-1}$) y centros Lewis débilmente ácidos ($< 85 \text{ kJ mol}^{-1}$). Estos resultados ponen de

manifiesto una notable disminución de la acidez total al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y una gran disminución de la fuerza ácida media de los centros para la zeolita HZ-280 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), que tiene exclusivamente centros débilmente ácidos.

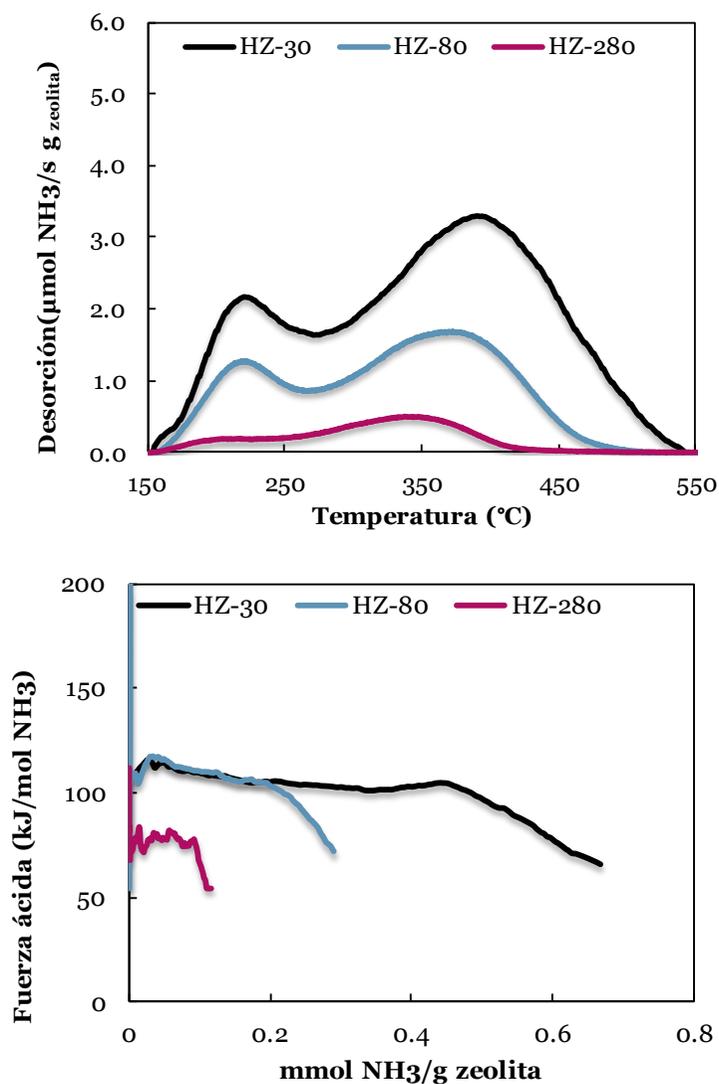


Figura 3.11. Curvas de TPD de NH_3 (a) y de distribución de fuerza ácida (b), para las zeolitas sin modificar con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En la Tabla 3.4 se han relacionado los resultados de la acidez total, fuerza ácida media y temperaturas de los dos máximos de las curvas TPD de NH_3 para las zeolitas con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y para la zeolita modificada con Fe, Co y Ni. El efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es notable, de forma que la acidez total disminuye en el orden $\text{HZ-30} > \text{HZ-80} > \text{HZ-280}$, con valores de 0.765, 0.340 y 0.109 mmol $\text{NH}_3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Igualmente, la fuerza ácida media disminuye con valores de 125, 116 y 85 kJ (mol NH_3)⁻¹, respectivamente. También disminuyen las temperaturas correspondientes a los máximos de los picos de centros fuertes y débiles en las curvas de TPD.

El efecto de la aglomeración de la zeolita sobre la acidez del catalizador final se puede valorar comparando los resultados de la Tabla 3.4 para las zeolitas, con los de la Tabla 3.5 para los catalizadores (referidos a la masa de catalizador). Centrándonos en los catalizadores preparados con zeolitas sin modificar, la acidez de los catalizadores HZ-30 y HZ-80 por unidad de masa de catalizador (0,369 y 0.160 mmol $\text{NH}_3 \text{ g}^{-1}$) es prácticamente igual a la de las correspondientes zeolitas (por unidad de masa de zeolita) (Tabla 3.4). En el catalizador HZ-280 se da la circunstancia de que tiene una mayor acidez total que la correspondiente zeolita, lo que se explica por la acidez de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la matriz, con centros débilmente ácidos (Pérez-Uriarte, 2015). Sin embargo, la conformación de la partícula de catalizador aglomerando los cristales de zeolita en una matriz, disminuye la fuerza ácida media de los centros, en mayor medida para las zeolitas con mayor fuerza ácida (desde 125 hasta 110 kJ (mol NH_3)⁻¹ para el catalizador HZ-30 y desde 116 hasta 85 kJ (mol NH_3)⁻¹ para el HZ-80), e incluso para el de centros débilmente ácidos (desde 85 hasta 80 kJ (mol NH_3)⁻¹ para el HZ-280), por lo que se evidencia una oclusión parcial de los centros externos de los cristales de la zeolita y presumiblemente también de los presentes en las bocas de los poros, lo que conduce a una ligera redistribución de la fuerza ácida. El desplazamiento a

menor temperatura de los máximos de los picos de las curvas TPD, parece un resultado contradictorio con el anterior, pero puede explicarse porque la aglomeración favorece la desorción del NH_3 de los centros ácidos y posteriormente también su difusión en la estructura porosa del catalizador.

Tabla 3.4. Acidez total, fuerza ácida y máximos de desorción de NH_3 para las diferentes zeolitas HZSM-5, sin modificar y modificadas.

Zeolita	Acidez total ($\text{mmol}_{\text{NH}_3}/\text{g}_{\text{zeolita}}$)	Fuerza ácida ($\text{kJ}/\text{mol}_{\text{NH}_3}$)	Tipos de acidez	
			T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
HZ-30	0.765	125	236	400
HZ-30 Fe 0.5M	0.630	112	212	367
HZ-30 Fe 0.5%	0.540	105	200	414
HZ-30 Fe 1%	0.440	95	201	400
HZ-30 Fe 2%	0.413	90	200	400
HZ-30 Fe 4%	0.331	85	200	376
HZ-30 Co 0.5M	0.601	95	232	355
HZ-30 Co 0.5%	0.484	106	225	389
HZ-30 Co 1%	0.465	100	211	369
HZ-30 Co 2%	0.445	90	225	369
HZ-30 Co 4%	0.370	89	203	-
HZ-30 Ni 0.5M	0.612	99	231	387
HZ-30 Ni 0.5%	0.624	89	242	381
HZ-30 Ni 1%	0.585	100	223	382
HZ-30 Ni 2%	0.466	95	223	356
HZ-30 Ni 4%	0.388	90	203	326
HZ-80	0.340	116	220	372
HZ-280	0.109	85	205	340

Tabla 3.5. Acidez total, fuerza ácida y máximos de desorción de NH_3 para los diferentes catalizadores preparados con las zeolitas de la Tabla 3.4.

Catalizador	Acidez total ($\text{mmol}_{\text{NH}_3}/$ $\text{g}_{\text{zeolita}}$)	Fuerza ácida ($\text{kJ}/$ mol_{NH_3})	Tipos de acidez	
			T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	T_2 ($^{\circ}\text{C}$)
HZ-30	0.379	110	216	361
HZ-30 Fe 0.5M	0.351	106	215	290
HZ-30 Fe 0.5%	0.335	105	218	289
HZ-30 Fe 1%	0.321	98	218	263
HZ-30 Fe 2%	0.268	96	222	-
HZ-30 Fe 4%	0.250	86	221	-
HZ-30 Co 0.5M	0.332	105	228	286
HZ-30 Co 0.5%	0.250	106	229	284
HZ-30 Co 1%	0.232	100	230	278
HZ-30 Co 2%	0.136	97	233	-
HZ-30 Co 4%	0.130	92	234	-
HZ-30 Ni 0.5M	0.352	101	230	278
HZ-30 Ni 0.5%	0.340	99	224	279
HZ-30 Ni 1%	0.325	96	241	-
HZ-30 Ni 2%	0.248	92	230	-
HZ-30 Ni 4%	0.242	83	236	-
HZ-80	0.160	85	218	296
HZ-280	0.117	80	271	-

3.3.1.2. Efecto de la incorporación de Fe, Co y Ni

La adición de metales a la zeolita HZSM-5 supone una modificación importante de su acidez. En la Figura 3.12a se muestran las curvas de TPD de NH_3 de la zeolita HZ-30 modificada con diferentes contenidos de Fe. Se observa que la adición de Fe

conlleva una disminución de la acidez total desde 0.765 hasta 0.331 mmol NH₃ g⁻¹ para un 4 % en peso de Fe. Además, se observa cualitativamente que la adición de Fe da lugar también a una modificación de la distribución de fuerza ácida de los centros, disminuyendo los fuertemente ácidos y aumentando los débiles (previsiblemente por la atenuación de la capacidad de adsorción de NH₃ de los primeros).

Con los resultados de la Tabla 3.4 se puede hacer una valoración cuantitativa del efecto de la incorporación de Fe. Se observa que la acidez total y la fuerza ácida media disminuyen progresivamente al aumentar el contenido de Fe. La información obtenida de las curvas de TPD (Figura 3.12a) no es tan clara, porque la temperatura del pico de desorción de los centros débiles disminuye desde un contenido de 0.5 % y la temperatura del pico de centro fuertes incluso pasa por un máximo para contenidos del 1-2 %.

La incorporación de Co tiene un efecto cualitativamente similar al comentado para el Fe, pero más acusado. En la Figura 3.13 se observa cómo cambia poco la cantidad de centros débiles de la zeolita, pero desaparecen una gran parte de los centros fuertemente ácidos, lo que es muy acusado para un 4 % de Co, para el que no son visibles en esta figura. Esta disminución de la acidez fuerte conlleva una gran disminución en la acidez total hasta un valor de 0.370 mmol NH₃ g⁻¹ para la zeolita con un 4% de Co. Al igual que ocurre con el Fe, la adición de Co también parece generar algunos centros fuertemente ácidos para un contenido moderado (0.5 %), lo que no tiene sin embargo incidencia al calcular los valores medios de la fuerza ácida, ni sobre la temperatura del máximo en la curva TPD para los centros fuertes (Tabla 3.4).

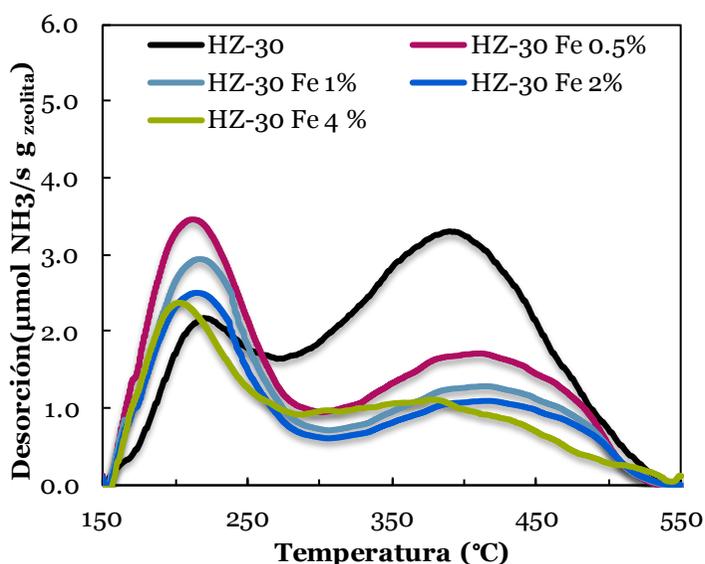


Figura 3.12. Efecto del contenido de Fe en la zeolita en las curvas de TPD de NH_3 .

En la Figura 3.14 se recogen los perfiles TPD de NH_3 para las zeolitas modificadas con Ni. Se puede observar como la adición de pequeños contenidos de Ni (hasta el 1%) reduce la acidez fuerte, y a medida que este contenido aumenta los centros ácidos fuertes disminuyen, hasta desaparecer para un contenido en Ni de 4%. Para todos los contenidos de Ni la acidez débil es mayor que para la zeolita sin Ni. La acidez total disminuye de manera más acusada para contenidos en Ni a partir del 1% en peso, como consecuencia de la disminución de los centros fuertes.

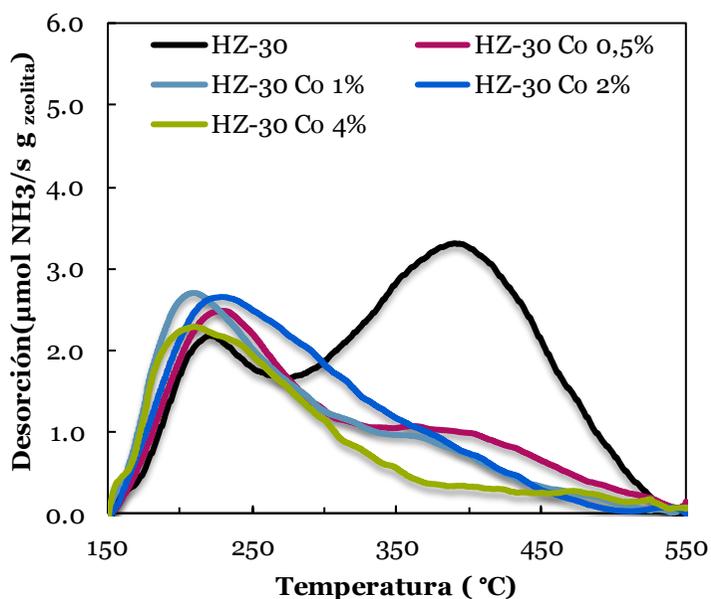


Figura 3.13. Efecto del contenido de Co en la zeolita en las curvas de TPD de NH₃.

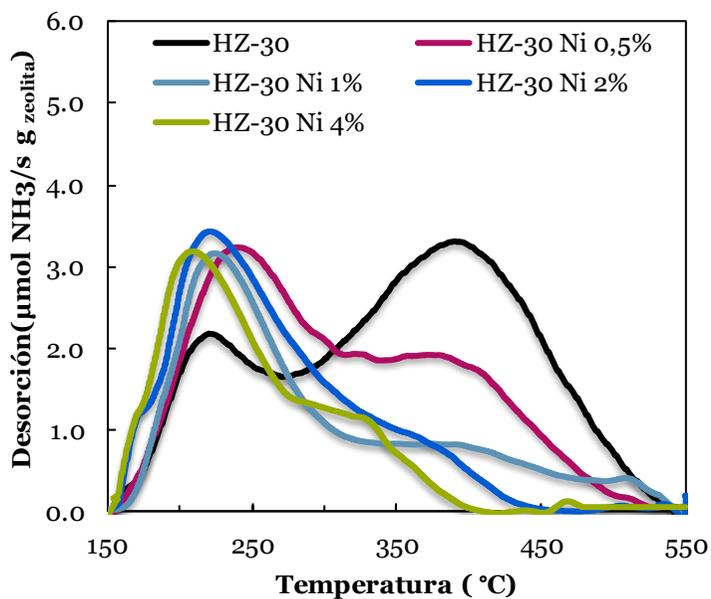


Figura 3.14. Efecto del contenido de Ni en la zeolita en las curvas de TPD de NH₃.

Los resultados en la Tabla 3.5 permiten comparar el efecto de la aglomeración de las zeolitas modificadas con metales, respecto al de la aglomeración de la zeolita sin modificar, que se ha comentado anteriormente. Resulta destacable que la incidencia de la aglomeración es menor en las zeolitas modificadas.

Por otro lado, comparando el efecto de la incorporación de los metales sobre las propiedades ácidas en el catalizador (resultados no mostrados), las tendencias son cualitativamente similares a las comentadas para la zeolita, destacando que con la incorporación de metales en general disminuye tanto la acidez total como la fuerza ácida media del catalizador.

3.3.2. Naturaleza de los centros ácidos (Brönsted y Lewis)

La naturaleza de los centros ácidos (Brönsted o Lewis) de las zeolitas sin modificar y tras la incorporación de metales, se ha determinado mediante el análisis de la región 1400-1700 cm^{-1} del espectro FTIR de piridina adsorbida a 150 °C. La intensidad de la banda a 1450 cm^{-1} corresponde a la vibración de los enlaces C-C del ion piridinio y está asociada con la cantidad de centros Brönsted (grupos OH esqueléticos asociados a átomos de Al en coordinación tetraédrica). La intensidad de la banda a 1455 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace coordinado C-C de la piridina, asociado a la acidez Lewis. La banda intermedia a 1490 cm^{-1} está asociada a la interacción entre ambos centros ácidos (Busch y cols., 2004).

En la Figura 3.15 se muestran los espectros FTIR de la piridina adsorbida a 150 °C para las zeolitas HZSM-5 sin modificar, con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. En las Figuras 3.16-3.18 se muestran los espectros correspondientes a las zeolitas modificadas con Fe, Co y Ni, respectivamente.

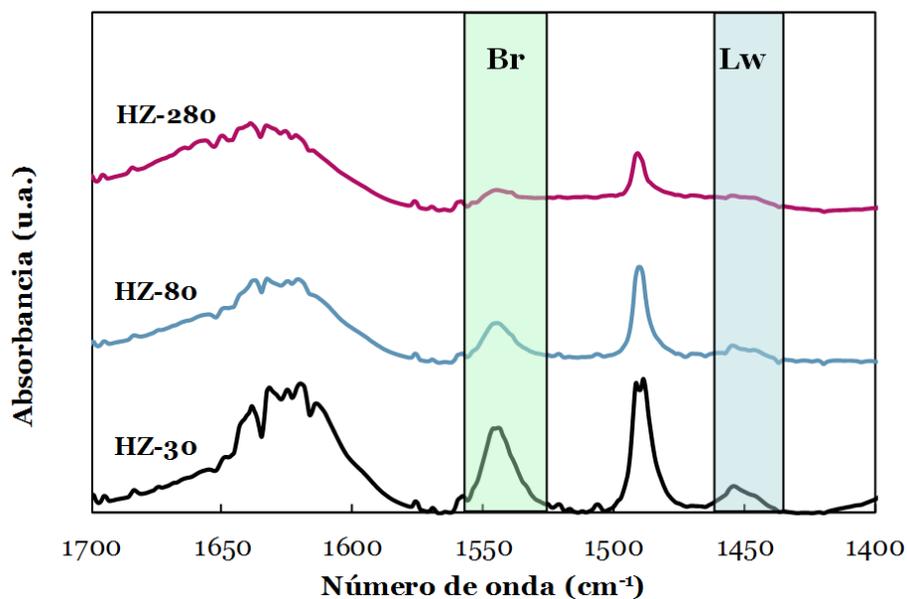


Figura 3.15. Espectros FTIR de piridina adsorbida a 150°C en las zeolitas HZSM-5 con diferente relación SiO₂/Al₂O₃.

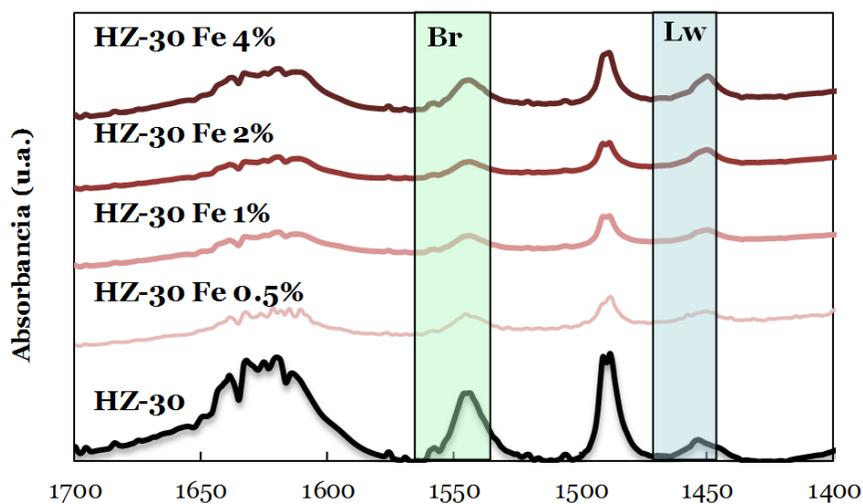


Figura 3.16. Espectros FTIR de piridina adsorbida a 150°C en la zeolita HZ-30 modificada con diferentes contenidos de Fe.

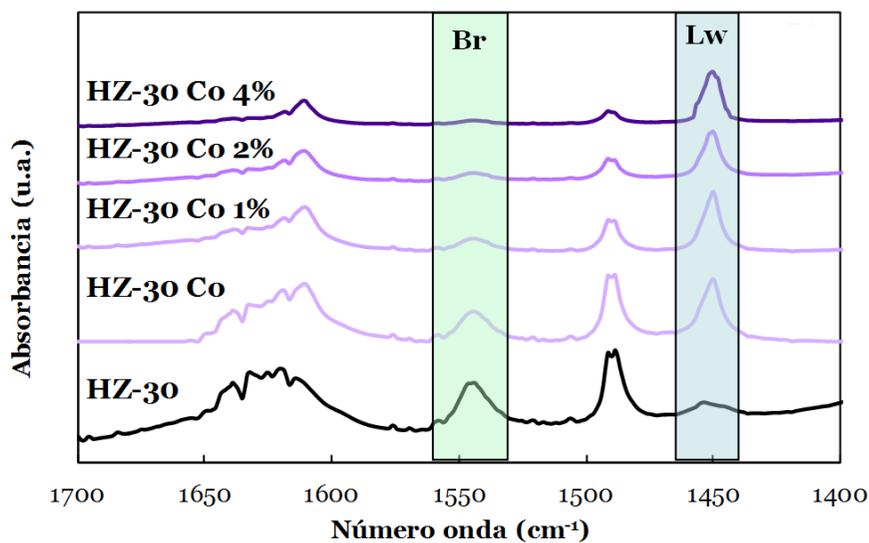


Figura 3.17. Espectros FTIR de piridina adsorbida a 150°C en la zeolita HZ-30 modificada con diferentes contenidos de Co.

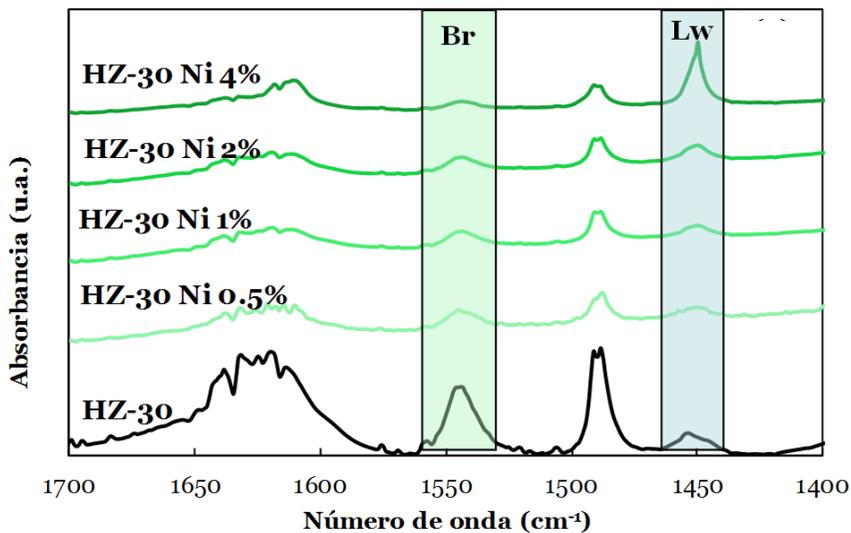


Figura 3.18. Espectros FTIR de piridina adsorbida a 150°C en la zeolita HZ-30 modificada con diferentes contenidos de Ni.

La Tabla 3.6 recoge los valores de la relación Brönsted/Lewis determinada mediante la relación de las áreas de las bandas a 1545 y 1450 cm^{-1} en las Figuras 3.15-3.18. Se observa que la relación Br/Lw disminuye significativamente a medida que aumenta la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esta tendencia, observada también para los centros ácidos fuertes, lleva a atribuir a los centros Brönsted el carácter de centros fuertemente ácidos.

También el efecto sobre la relación Br/Lw de la incorporación de metales en la zeolita es similar al anteriormente comentado sobre la acidez y fuerza ácida media. Sí cabe destacar en la Tabla 3.6 que la incorporación de Fe tiene menor incidencia que la de CO y Ni en la disminución de la relación Brönsted/Lewis.

En cualquier caso, los resultados de acidez ponen de manifiesto que la incorporación de metales en la zeolita HZSM-5 resulta un método efectivo para modificar la acidez, con un efecto principal de atenuar la fuerza ácida de los centros. Cabe destacar que la zeolita con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 modificada con metales tiene una menor relación Br/Lw que las zeolitas sin modificar con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80 y 280.

Tabla 3.6. Relación Brösted/Lewis de las zeolitas determinada mediante FTIR de piridina adsorbida a 150°C.

Zeolita	Intensidad de la banda de adsorción		Relación Br/Lw
	1545cm ⁻¹	1450cm ⁻¹	
HZ-30	15.7	4.9	4.30
HZ-30 Fe 0.5M	12.4	4.8	2.58
HZ-30 Fe 0.5%	9.7	5.2	2.47
HZ-30 Fe 1%	10.9	5.4	2.68
HZ-30 Fe 2%	9.6	8.4	1.53
HZ-30 Fe 4%	6.7	5.0	1.79
HZ-30 Co 0.5M	9.8	9.2	1.06
HZ-30 Co 0.5%	8.2	10.5	1.04
HZ-30 Co 1%	6.7	20.6	0.44
HZ-30 Co 2%	5.8	23.4	0.33
HZ-30 Co 4%	4.1	47.3	0.11
HZ-30 Ni 0.5M	11.9	10.8	1.10
HZ-30 Ni 0.5%	10.8	14.8	0.97
HZ-30 Ni 1%	9.1	20.2	0.60
HZ-30 Ni 2%	8.3	22.3	0.37
HZ-30 Ni 4%	6.2	25.5	0.32
HZ-80	3.3	7.6	3.09
HZ-280	1.56	0.76	2.73



Capítulo IV

Efecto de las variables de operación

4. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

En este capítulo se recogen los resultados (índices de reacción y su evolución con el tiempo) de la oligomerización del 1-buteno con el catalizador HZ-30, en un amplio intervalo de las condiciones de operación. Como se verá en el Capítulo 5 cuando es comparado con otros este catalizador tiene un buen comportamiento, atendiendo a su actividad, selectividad y estabilidad. En el Capítulo 6 se muestra que también es regenerable.

En el Apartado 4.1 se explican una serie de aspectos generales, como son los intervalos de las variables de reacción y las herramientas (índices de reacción) para cuantificar los resultados. Esta información es completada en el Anexo C, con el estudio de las condiciones (tamaño de partícula del catalizador y velocidad de los gases) que inciden en las limitaciones de la difusión interna y externa, respectivamente. En el Apartado 4.2 se muestran los resultados del efecto en los índices de reacción y en la estabilidad del catalizador de cada una de las variables de operación (temperatura, presión, presión parcial de 1-buteno en la alimentación, y tiempo espacial). El objetivo es establecer los intervalos de las condiciones de reacción adecuados para obtener combustibles de diferentes características, y obtener una amplia base de resultados para el modelado cinético del Capítulo 7. En el Apartado 4.3 se aporta una visión del efecto de las variables en la curva de destilación de los productos, considerados como fracciones de refinería, que de acuerdo a su volatilidad pueden corresponder a diferentes *pools* de combustibles (nafta, queroseno, diesel).

4.1. ASPECTOS GENERALES

4.1.1. Variables de operación

Las condiciones estudiadas han sido:

- *Tamaño de partícula:* comprendido entre 0.12 y 0.3 mm. Este es un valor mínimo, cuya selección está condicionada por la pérdida de carga. En el Anexo C.1 se explica que la limitación difusional en el interior de las partículas de catalizador es inevitable por la presencia de productos de elevado peso molecular.
- *Caudal de alimentación:* mayor de 20 cm³ min⁻¹. Este valor evita la limitación de la cinética por la difusión del reactante en la capa límite exterior a la partícula de catalizador, lo que se ha determinado en el Anexo C.2.
- *Temperatura:* 175-275 °C.
- *Presión:* 1.5-40 bar.
- *Tiempo espacial:* en los experimentos a presión próxima a la atmosférica (1.5 bar), en el intervalo 0.5-10 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹, estableciendo estos valores con un caudal de 1-buteno de 20 cm³ min⁻¹ y variando la masa de catalizador entre 0.092 y 0.192 g. En los experimentos a alta presión, 0.25-6 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹, con un caudal de 1-buteno de 35 cm³ min⁻¹ y variando la masa de catalizador entre 0.044 y 2 g. El catalizador es mezclado con CSi para mantener constante la altura del lecho.
- *Tiempo de reacción:* a 1.5 bar, 10 h. A presión elevada, 20 h.
- *Presión parcial del 1-buteno:* La correspondiente a fracciones molares entre el 25 y el 100 %, conseguidas diluyendo el 1-buteno en la alimentación con gas inerte (He).

4.1.2. Índices de reacción

Para cuantificar los resultados se han calculado los siguientes índices de reacción generales: i) conversión de butenos; ii) rendimiento de los productos o fracciones de productos (*lumps*), y iii) selectividad de los mismos.

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:

$$X = \frac{F_0 - F}{F_0} \cdot 100 \quad (4.1)$$

donde F_0 es el caudal molar de 1-buteno alimentado y F el caudal de butenos en la corriente de salida. Estos caudales se calculan referidos a las unidades de CH_2 contenidas. Respecto a esta definición de la conversión, debe puntualizarse que es la habitual (Coelho y cols., 2013; Sarazen y cols., 2016; Silva y cols., 2017, 2019) y que se trata de una conversión “aparente”, dado que el 1-buteno es reactante y, además, al igual que el resto de butenos, es a la vez producto.

El rendimiento de cada agrupación i de productos se define:

$$R_i = \frac{F_i}{F_0} \cdot 100 \quad (4.2)$$

La selectividad es:

$$S_i = \frac{F_i}{F_0 - F} \cdot 100 \quad (4.3)$$

donde F_i es el caudal de producto o fracción de componentes (*lumps*) i a la salida del reactor, en unidades de CH_2 contenidas.

Las agrupaciones de productos consideradas han sido:

- Propileno: C_3H_6 .
- Butanos: n-butano e iso-butano C_4H_{10} .
- Compuestos C_5-C_7 , las parafinas con entre 5 y 7 átomos de carbono
- Compuestos $C_5-C_7^=$, las olefinas con entre 5 y 7 átomos de carbono.
- Compuestos C_8-C_{11} , las parafinas con entre 8 y 11 átomos de carbono. Esta fracción solo se produce a presión atmosférica.
- Compuestos $C_8-C_{11}^=$, las olefinas con entre 8 y 11 átomos de carbono olefínicos.
- Compuestos C_{12}^+ , los hidrocarburos de 12 átomos de carbono o más, siendo en su mayoría olefinas.

Cabe señalar que una fracción importante de las olefinas C_8-C_{11} y C_{12}^+ están en fase líquida en el reactor, en mayor medida cuando la temperatura de reacción es baja y en condiciones de elevada presión, constituyendo aerosoles arrastrados por la corriente de volátiles. El N_2 utilizado como diluyente inerte tendrá un importante papel para dispersar esta “niebla” de productos pesados, facilitando así la circulación en el interior de partícula de catalizador y su conversión. Cabe esperar que estos aerosoles tengan notables limitaciones difusionales, en particular en los microporos de la zeolita, y probablemente serán fácilmente confinados en estos microporos, formado parte de los constituyentes del coque que desactiva el catalizador (Coelho y cols., 2013).

Como ejemplo de los resultados, y como justificación de la definición de las fracciones de productos, en la Figura 4.1 (gráfica a para 1.5 bar y gráfica b para 40 bar) se muestra la evolución con el tiempo del rendimiento de las fracciones de productos para unas condiciones de operación determinadas.

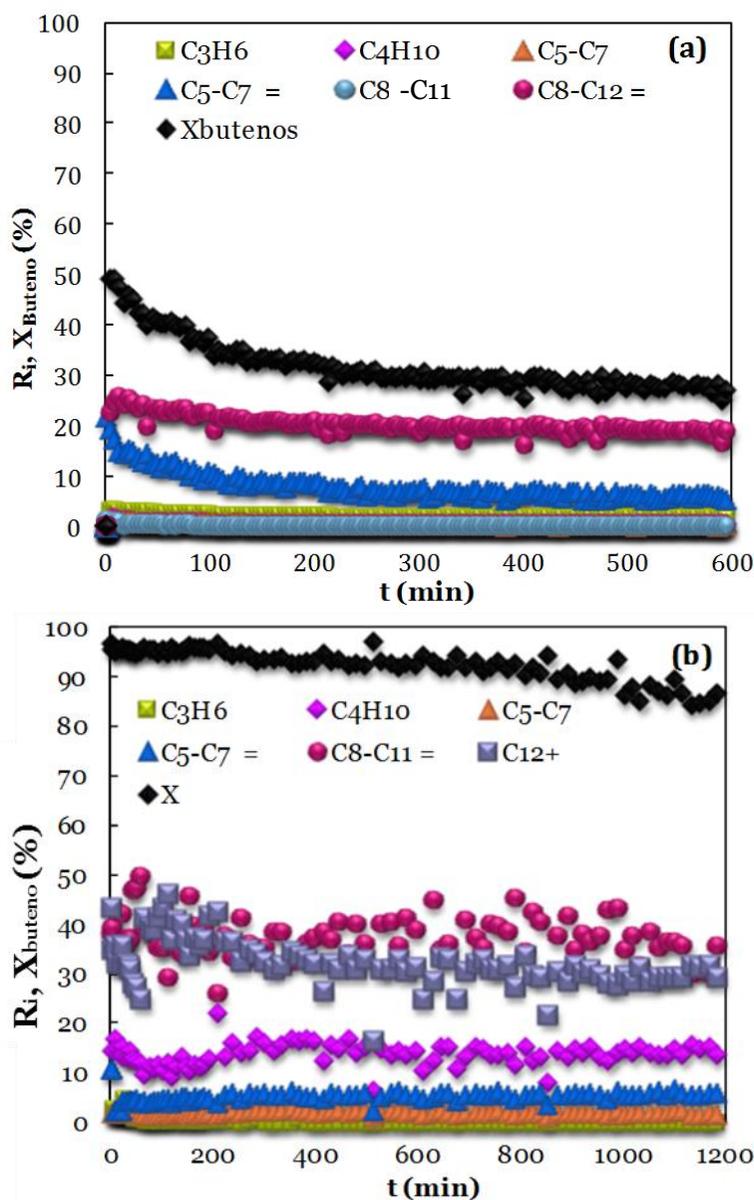


Figura 4.1. Evolución con el tiempo de la conversión y de los rendimientos de las agrupaciones de productos. Catalizador HZ-30. Condiciones de reacción: (a) 275 °C; 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 6 $g_{catalizador} h (mol_{CH_2})^{-1}$ (b) 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 6 $g_{catalizador} h (mol_{CH_2})^{-1}$.

En la Figura 4.1b se observa la notable presencia de la agrupación C_{12}^+ , insignificante a 1.5 bar. También es destacable la disminución con el tiempo de la conversión, debido a la desactivación del catalizador, lo que tiene también incidencia en la distribución de productos.

Para cuantificar la importancia de las posibles etapas térmicas de reacción, se realizaron experimentos sin catalizador (utilizando un lecho de carburo de silicio) en el intervalo 250-325 °C y a una presión de 40 bar. Los resultados (Anexo D) pusieron de manifiesto la inexistencia de reacciones de craqueo e isomerización del 1-buteno, por lo que el craqueo térmico es insignificante (Silva y cols., 2017).

4.2. TEMPERATURA

4.2.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero

En las Figuras 4.2 y 4.3, correspondientes a 1.5 bar y 30 bar, respectivamente, se muestra el efecto de la temperatura (en el intervalo 175-325 °C) sobre la conversión y el rendimiento de las fracciones de parafinas C₈-C₁₁ (solo presente y en pequeña concentración a 1.5 bar) y olefinas C₈-C₁₁ (mayoritarias) y C₁₂+ (graficas a), y sobre la selectividad de las diferentes fracciones de productos (graficas b). Estos resultados corresponden a tiempo de reacción cero (catalizador fresco).

En la Figura 4.2a se observa que la conversión es nula a 175 °C y que aumenta exponencialmente con la temperatura, mientras que el rendimiento de la fracción de olefinas C₈-C₁₁ aumenta linealmente con la temperatura (efecto corroborado por Coelho y cols., 2013) y el rendimiento de parafinas C₈-C₁₁ se mantiene con valores inferiores al 1 %. Un aumento de la temperatura por encima de 275 °C favorece las reacciones de craqueo frente a las de oligomerización. Esto se ve reflejado en la disminución exponencial de la selectividad de las olefinas C₈-C₁₁ (Figura 4.2b), así como en el máximo de la selectividad de las olefinas C₅-C₇ a 275 °C y en el aumento de la selectividad de las fracciones más ligeras por encima de esta temperatura, en particular de butanos, así como de etileno, a 325 °C, donde comienza a favorecerse el mecanismo de craqueo protolítico, si bien la formación de metano es despreciable en estas condiciones de proceso.

Atendiendo a la termodinámica y cinética, estos resultados se explican porque inicialmente se producen las reacciones de oligomerización, que son exotérmicas y favorecidas a bajas temperaturas. Sin embargo, un incremento en la temperatura

conlleva un aumento de la velocidad de reacción; y, por tanto, la conversión de butenos aumenta y a su vez, también se favorecen las reacciones de craqueo, que presentan una mayor energía de activación (Bellussi y cols., 2012; Coelho y cols., 2013; Kriván y cols., 2016; Silva y cols., 2017; Silva y cols., 2018).

A raíz de estos resultados, para presiones próximas a la atmosférica, la temperatura de 275 °C es adecuada para obtener el máximo rendimiento de oligómeros de las fracciones C₅-C₇ y C₈-C₁₁.

En la Figura 4.3a, correspondiente a 40 bar, se observa que la conversión es significativa a menor temperatura (150 °C) que la requerida a presión atmosférica (175 °C), e igualmente aumenta exponencialmente (hasta el 80 %) al aumentar la temperatura hasta 275 °C, al igual que la formación de olefinas C₈-C₁₁ y C₁₂₊. Es destacable el notable rendimiento de oligómeros C₁₂₊, que no se forman a 1.5 bar.

Al aumentar la temperatura se favorece la oligomerización hasta componentes C₁₂₊ (Figura 4.3b), cuya selectividad aumenta, mientras que disminuye la de la fracción de olefinas C₈-C₁₁. Por encima de 250 °C, el aumento de temperatura favorece las reacciones de craqueo en mayor medida que las de oligomerización, con formación de fracciones ligeras, principalmente de butanos y con el aumento de la selectividad de la fracción de olefinas C₅-C₇, menos reactivas en el craqueo que las de mayor peso molecular.

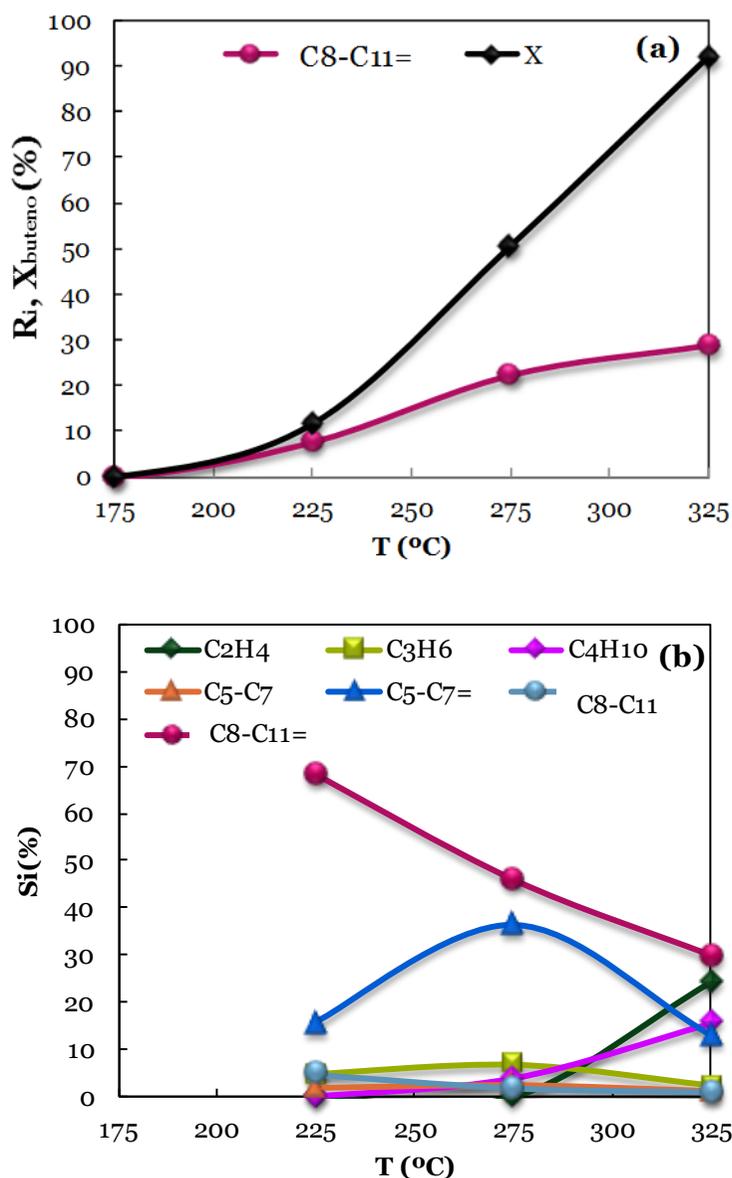


Figura 4.2. Efecto la temperatura en los resultados a tiempo cero de la conversión de butenos y del rendimiento de olefinas C_8-C_{12} (a), y de la selectividad de las fracciones de productos (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de reacción: 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{B_0} , 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol CH}_2)^{-1}$.

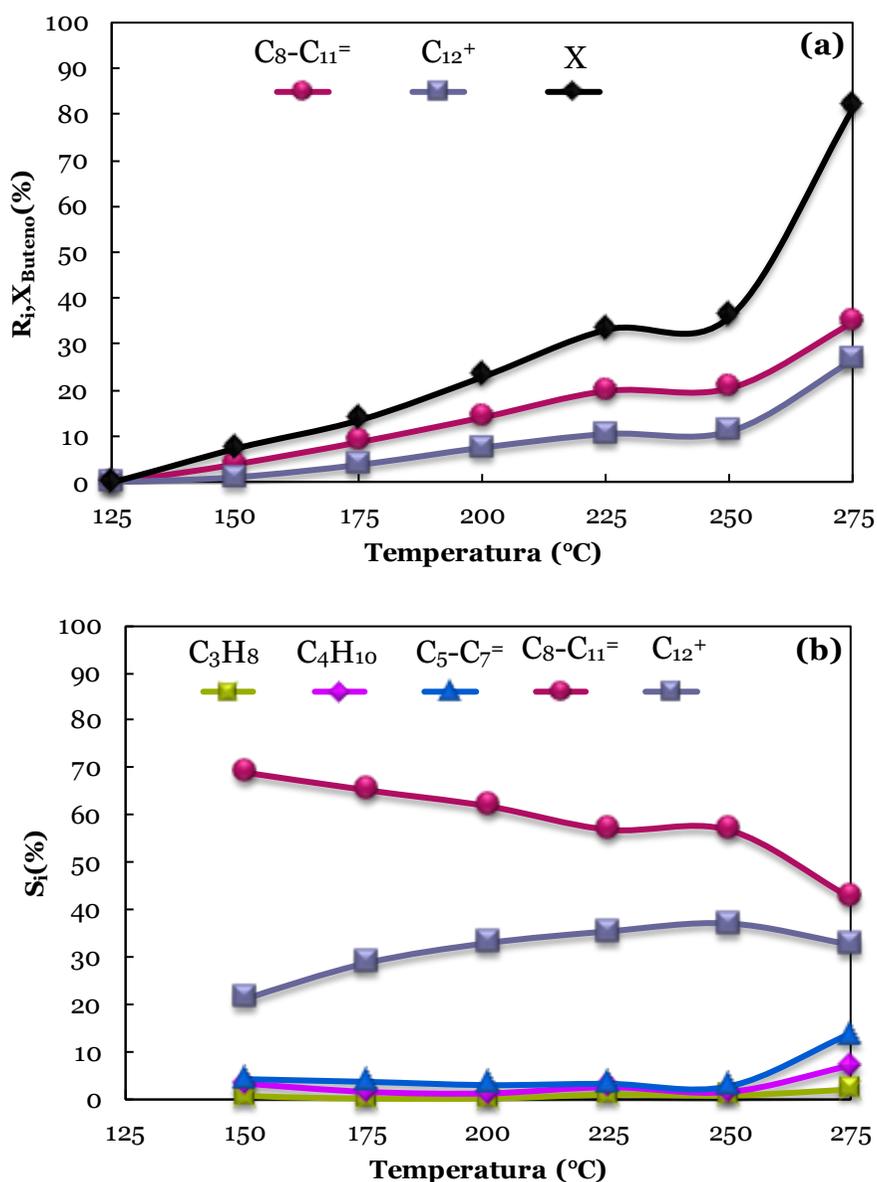


Figura 4.3. Efecto de la temperatura en los resultados a tiempo cero de la conversión y del rendimiento de las agrupaciones de oligómeros $\text{C}_8\text{-C}_{11}$ y C_{12}^+ (a), y de la selectividad de las fracciones de productos (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de reacción: 40 bar; y_{B} , 70 %; W/F_{B} , $2 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol CH}_2)^{-1}$.

4.2.2. Estabilidad del catalizador

En la Figura 4.4, correspondiente a experimentos a 1.5 bar, se muestra el efecto de la temperatura en la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (gráfica a) y del rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ (gráfica b). En la Figura 4.5 se muestran los resultados correspondientes a 30 bar, en este caso también con el rendimiento de olefinas C₁₂₊ (Figura 4.5c), cuya presencia no es significativa a 1.5 bar.

Se observa que para todas las temperaturas la conversión disminuye notablemente durante 200 min (Figura 4.4a) y posteriormente esta disminución es más lenta. Coelho y cols. (2013) obtuvieron resultados similares en su estudio llevado a cabo a presión atmosférica sobre un catalizador de zeolita HZSM-5 (relación Si/Al=15) en el intervalo de temperaturas comprendido entre 150 y 250 °C. Los resultados de conversión presentan un periodo inicial de desactivación y posteriormente se alcanza un estado de pseudo-equilibrio, que puede resultar interesante para la aplicación industrial.

La evolución con el tiempo del rendimiento de las olefinas C₈-C₁₁ (Figura 4.4b) pone de manifiesto el efecto selectivo de la desactivación del catalizador en las reacciones de oligomerización y craqueo, y la importancia de la temperatura en este efecto. Así, a 225 y 275 °C disminuye progresivamente el rendimiento de estas olefinas, pero a 325 °C este rendimiento aumenta con el tiempo, debido a que a esta temperatura, la importancia de las reacciones de craqueo es elevada y la desactivación del catalizador afectará en mayor medida a estas reacciones, favoreciendo la presencia de productos de mayor peso molecular en la corriente de productos.

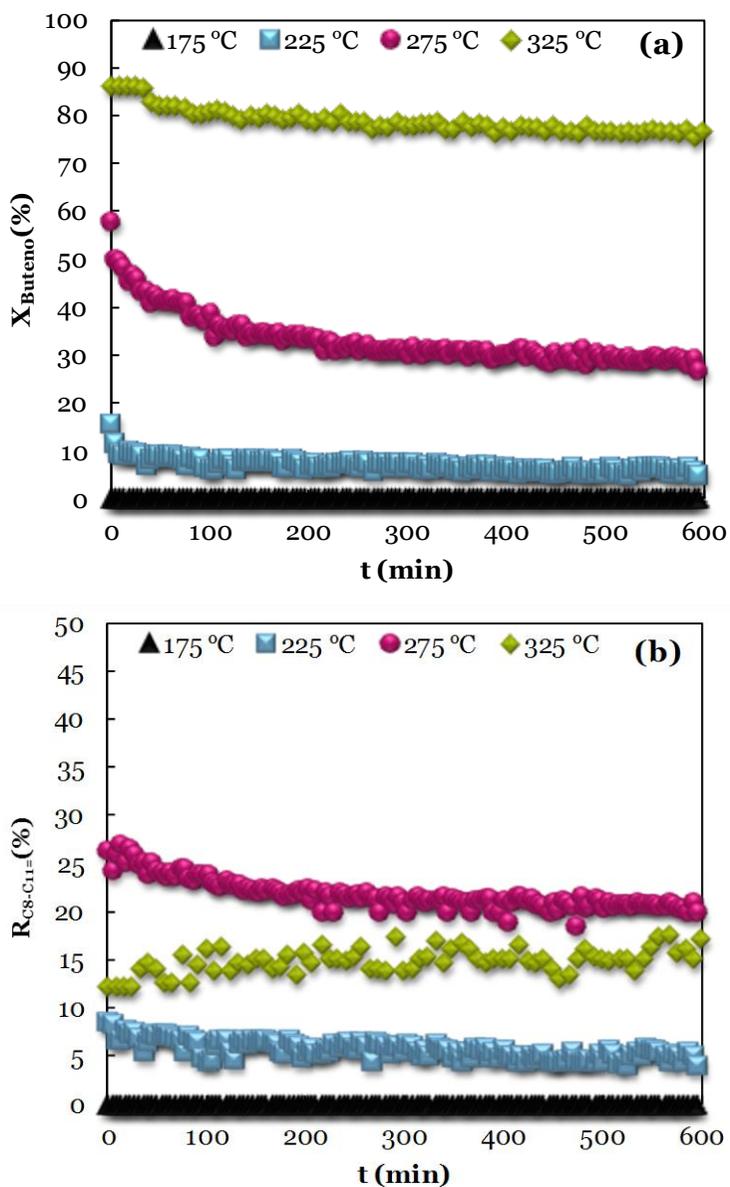


Figura 4.4. Efecto la temperatura en la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a) y del rendimiento de olefinas C_8-C_{11} (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de reacción: 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_B , 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol CH}_2)^{-1}$.

Como se explicará en el Capítulo 6, la causa de esta desactivación es la deposición de coque (Bellusi y cols., 2012; Coelho y cols., 2013; Silva y cols., 2017). En la Tabla 4.1 se han relacionado los valores del contenido de coque depositado en los experimentos de la Figura 4.4, y se observa que este contenido aumenta al aumentar la temperatura de reacción, hasta el 5.5 % en masa a 325 °C. Este efecto puede relacionarse con la mayor velocidad de condensación de los oligómeros a coque, e incluso con la mayor concentración de oligómeros en la fase gas al aumentar la temperatura. También podría asociarse el mayor contenido de coque a la elevada concentración de olefinas ligeras formadas por craqueo al aumentar la temperatura, que son especialmente activas para la formación de coque y en particular sobre un catalizador con centros fuertemente ácidos como el HZ-30.

Tabla 4.1. Efecto de la temperatura sobre el contenido de coque en el catalizador HZ-30 en los experimentos de la Figura 4.4.

Temperatura (°C)	175	225	275	325
C _c (%)	0	1.3	2.1	5.5

Coelho y cols. (2013) observaron una tendencia diferente: hasta 225 °C el contenido de coque aumenta y posteriormente disminuye para la temperatura de reacción de 250 °C. Atribuyen este efecto a que a bajas temperaturas la desactivación del catalizador se debe a la formación de oligómeros pesados que no evaporan, y que sin embargo, a temperaturas superiores estos compuestos se evaporan o craquean y pueden difundirse más fácilmente a través de los poros del catalizador y por tanto, se reduce la formación de coque.

Los resultados de la Figura 4.5 (correspondientes a 30 bar), ponen de manifiesto que al igual que a 1.5 bar, la conversión disminuye con el transcurso del tiempo (Figura 4.5a).

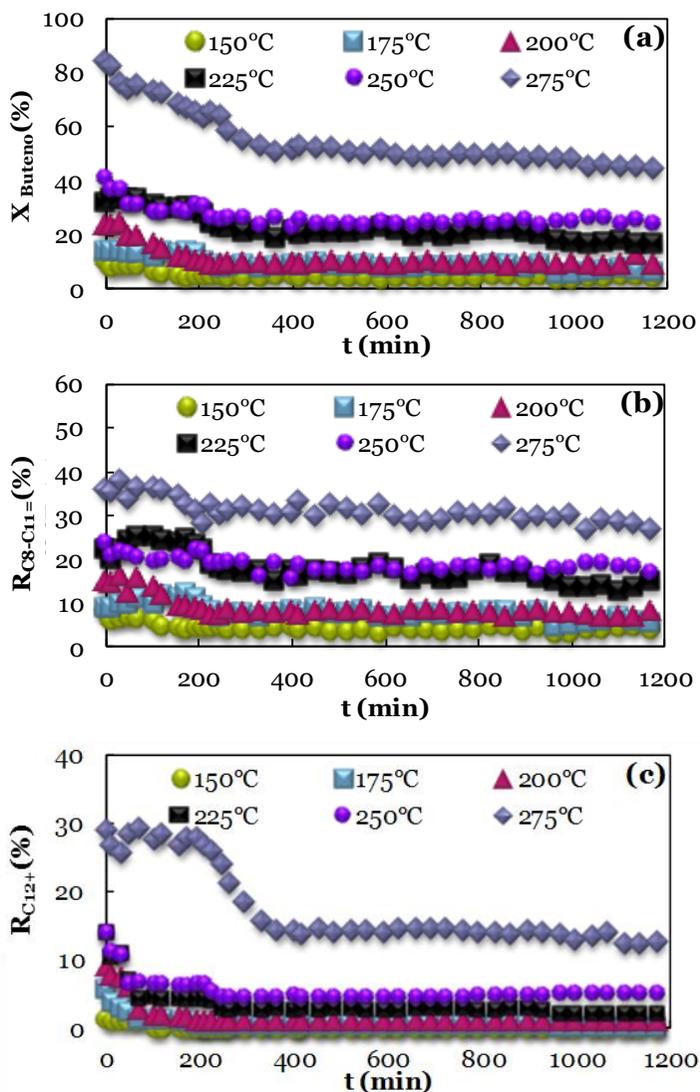


Figura 4.5. Efecto la temperatura en la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a) y del rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ (b) y C₁₂₊ (c) Catalizador HZ-30. Condiciones de reacción: 30 bar; y_B, 70 %; W/F_B, 2 g catalizador h (mol CH₂)⁻¹.

Sin embargo, el periodo inicial de rápida desactivación es ahora más largo (aproximadamente 400 min) que a 1.5 bar. Esta desactivación es más rápida a 275 °C (mayor temperatura estudiada) y afecta selectivamente a la formación de olefinas C₁₂₊, alcanzándose posteriormente un estado de pseudo-equilibrio, con una conversión que disminuye muy lentamente, al igual que los rendimientos de las fracciones de olefinas C₈-C₁₁ (Figura 4.5b) y C₁₂₊ (Figura 4.5c). La estabilidad para la formación de oligómeros tras el periodo inicial, solo sujeta a una lenta y progresiva disminución de la conversión en todo el tiempo de reacción, debe relacionarse con la rápida desactivación selectiva de los centros ácidos de la zeolita activos para las reacciones de craqueo.

4.3. PRESIÓN

4.3.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero

En la Figura 4.6. se recoge el efecto de la presión sobre los resultados a tiempo de reacción cero. Se observa que al aumentar la presión aumenta la conversión de butenos (Figura 4.6a), ya que la oligomerización ocurre con una notable reducción del número de moles en el medio de reacción y, por tanto, la conversión se ve favorecida a altas presiones.

El efecto de la presión ha sido estudiado por Silva y cols. (2017) y (2019) para catalizadores mesoporosos TUD-1 y BEA, respectivamente, obteniendo resultados similares a los obtenidos aquí con la zeolita HZSM-5. Se observa un efecto saturante por encima de 30 bar (Figura 4.6a), presión para la que se alcanza un valor máximo de los rendimientos de olefinas C_8 - C_{11} y C_{12+} . Este máximo tiene una difícil explicación en el contexto de una reacción de condensación con los compuestos en fase gas. Sin embargo, debe considerarse (también se ha hecho en esta tesis en el modelado cinético) el efecto de la presión en el estado de los componentes del medio de reacción. Así, la disminución del rendimiento de oligómeros por encima de 30 bar puede asociarse a la disminución de la concentración en la fase gas de las olefinas reactivas (condicionada por el equilibrio de fases) al aumentar la presión. La disminución de la concentración de olefinas pesadas en la fase gas por condensación, explica el aumento de la selectividad de propileno y butanos (Figura 4.6b), formados por reacciones de craqueo y transferencia de hidrógeno, favorecidas por la mayor disponibilidad de catalizador (mayor tiempo espacial efectivo) para las reacciones secundarias de conversión de los oligómeros intermedios.

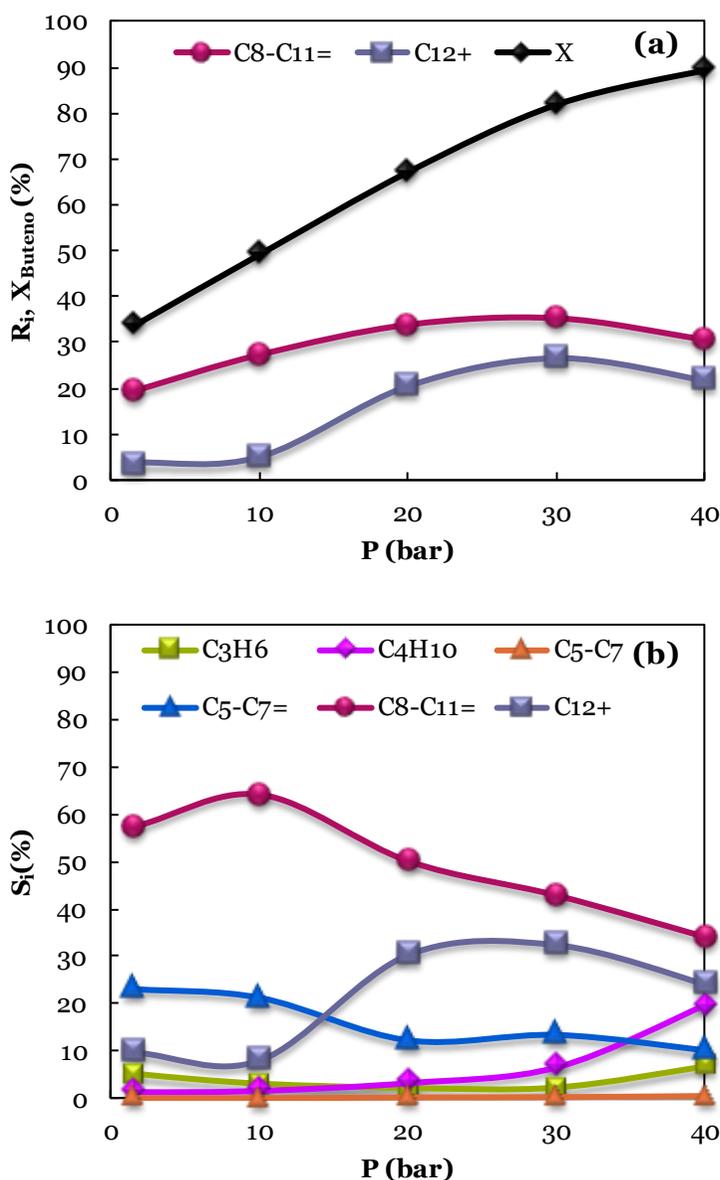


Figura 4.6. Efecto la presión en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimientos de las olefinas C₈-C₁₁ y C₁₂₊ (a) y en la selectividad de las fracciones de productos (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 275 °C; y_B, 70 %; W/F_{Bo}, 2 g_{catalizador}·h (mol CH₂)⁻¹.

4.3.2. Estabilidad del catalizador

En la Figura 4.7 se recoge el efecto de la presión en la evolución con el tiempo de los índices de reacción. Se observa que para 1.5 bar la conversión de butenos disminuye en las 3 primeras horas de reacción y luego se mantiene prácticamente constante (Figura 4.7a). A presiones entre 10 y 40 bar, tras este tiempo se mantiene la disminución de la conversión, pero tendiendo esta a un valor constante. El efecto de la desactivación del catalizador sobre el rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ depende de la presión (Figura 4.7b), siendo la disminución con el tiempo de este índice más acusada al aumentar la presión. También es mayor al aumentar la presión el efecto de la desactivación en la disminución del rendimiento de olefinas C₁₂₊, lo que es patente al comparar los resultados para 1.5 bar con los correspondientes a presiones superiores (Figura 4.7c). Sin embargo, para presiones entre 10 y 40 bar, este índice disminuye con el tiempo con una tendencia que parece independiente de la presión.

El pequeño efecto de la presión sobre la desactivación del catalizador es acorde con el pequeño efecto sobre el contenido de coque depositado (Tabla 4.2). Atendiendo al efecto de la presión en la distribución de productos (Figura 4.6b), y a la presencia de olefinas ligeras como productos de craqueo a 40 bar, la menor deposición de coque a esta presión debe asociarse a la menor concentración de oligómeros pesados en la fase gas, como consecuencia del efecto de la presión en el equilibrio L-G.

Tabla 4.2. Efecto la presión sobre el contenido de coque en el catalizador HZ30 en los experimentos de la Figura 4.7.

P (bar)	1.5	10	20	30	40
C _c (%)	2.1	2.3	1.9	2.3	1.3

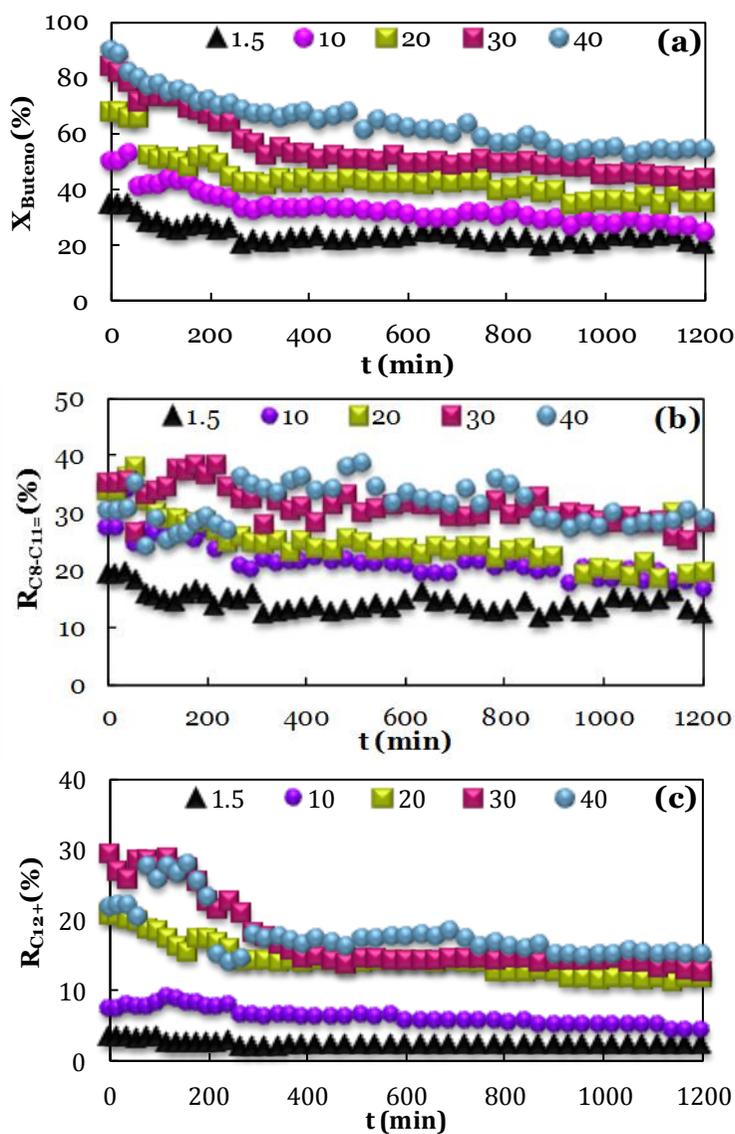


Figura 4.7. Efecto de la presión en la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a) y del rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ (b) y C₁₂₊ (c). Catalizador HZ-30. Condiciones de reacción: 275 °C; y_B , 70 %; W/F_B , 2 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

4.4. PRESIÓN PARCIAL DE 1-BUTENO

4.4.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero

Para valorar el efecto de la concentración de 1-buteno en la alimentación, por su interés en la operación a presión reducida (1.5 bar) para la producción de olefinas C₅-C₇ y C₈-C₁₁, puesto de manifiesto en los apartados anteriores, se ha estudiado el efecto de la presión parcial de 1-buteno en la alimentación, utilizando He como diluyente inerte. En la Figura 4.8 se muestran los resultados de conversión y rendimiento de olefinas C₈-C₁₁, y de selectividad de las diferentes fracciones representativas en la corriente de productos, para diferentes fracciones molares de 1-buteno en la alimentación. Al aumentar la concentración de 1-buteno aumenta la conversión (Figura 4.8a), con una tendencia casi lineal por encima del 25 %, si bien este aumento es más importante por encima del 90 %, coincidiendo con un fuerte aumento del rendimiento de la fracción de olefinas C₈-C₁₁.

El aumento de la concentración de 1-buteno también da lugar al aumento del rendimiento del resto de fracciones de productos. En consecuencia, en las condiciones estudiadas (valor elevado de la temperatura, 275 °C y del tiempo espacial, 6 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹) la selectividad de las olefinas C₈-C₁₁ tiene su valor máximo para el menor valor utilizado de la concentración de 1-buteno (20 %), disminuye hasta un valor ligeramente inferior al 50 % para una concentración del 50 %, y se mantiene constante para concentraciones mayores de 1-buteno (Figura 4.8b). Esta tendencia es la opuesta a la que sigue el rendimiento de la fracción de olefinas C₅-C₇, que pasa por un máximo poco pronunciado para una concentración de 1-buteno del 75 %, mientras que la selectividad de propileno y butenos se mantiene casi constante, con valores inferiores al 10 % y un ligero mínimo para el 75 %. Coelho y cols.

(2013) obtuvieron resultados similares para presiones parciales de 12.5 kPa, 25 y 50 kPa a 200-250 °C en la oligomerización de 1-buteno sobre catalizador de zeolita HZSM-5 (Si/Al=15).

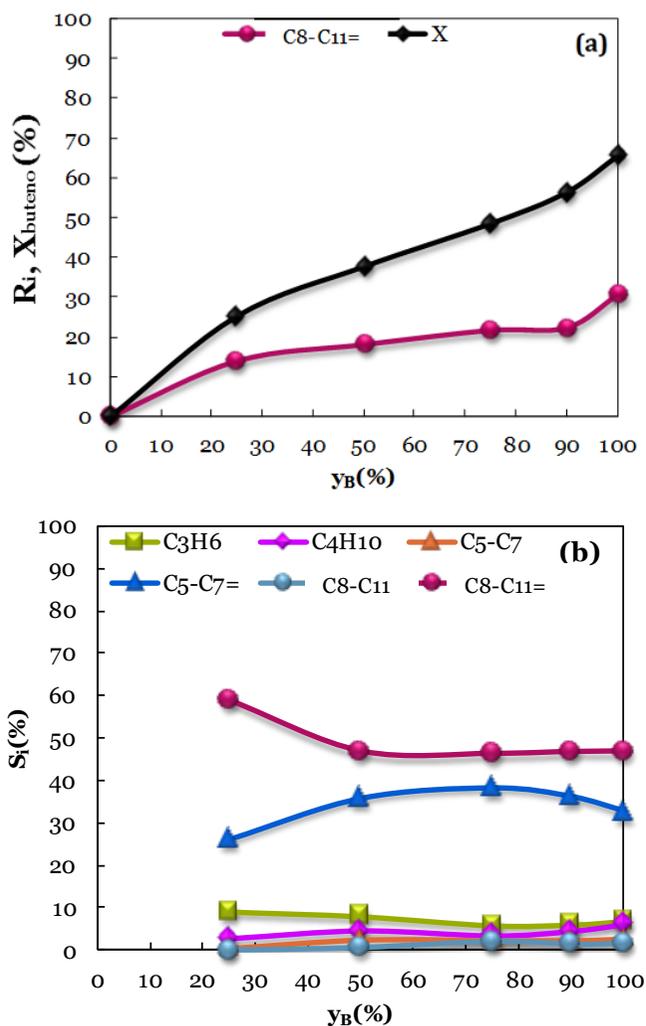


Figura 4.8. Efecto de la concentración de 1-buteno en la alimentación en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimiento de las fracciones de olefinas C_8-C_{12} (a), y en la selectividad de las fracciones de productos (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 275°C; W/F_{Bo} , 6 g catalizador h (mol CH_2)⁻¹.

4.4.2. Estabilidad del catalizador

El efecto de la concentración de 1-buteno en la alimentación sobre la estabilidad del catalizador se muestra en la Figura 4.9. Se observa que al aumentar la concentración de 1-buteno desde el 25 hasta el 50 % hay un aumento de la inestabilidad del catalizador, en cuanto a la disminución de la conversión con el tiempo (Figura 4.9a), si bien la conversión tiende a un valor constante. El mismo efecto de aumentar la inestabilidad se observa sobre el rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ (Figura 4.9b), el cual disminuye con el tiempo de forma menos acusada que la conversión.

Estos resultados son acordes con el ligero aumento del contenido de coque en el catalizador (en el intervalo 2.2-2.6 %) al aumentar la concentración de 1-buteno (Tabla 4.3). Este reducido efecto de la concentración de 1-buteno permite descartar al 1-buteno como precursor directo de la formación de coque (desactivación en paralelo), así como valorar como moderada la presumible atenuación del mecanismo de formación de coque por la dilución del medio de reacción con un gas inerte, ante la evidencia de que se deposita un contenido de coque del 2.2 % cuando se realiza la reacción con una notable dilución.

Tabla 4.3. Efecto la concentración de 1-buteno en la alimentación sobre el contenido de coque en el catalizador en los experimentos de la Figura 4.9.

y _B (%)	25	50	75	90	100
C _c (%)	2.2	2.4	2.4	2.5	2.6

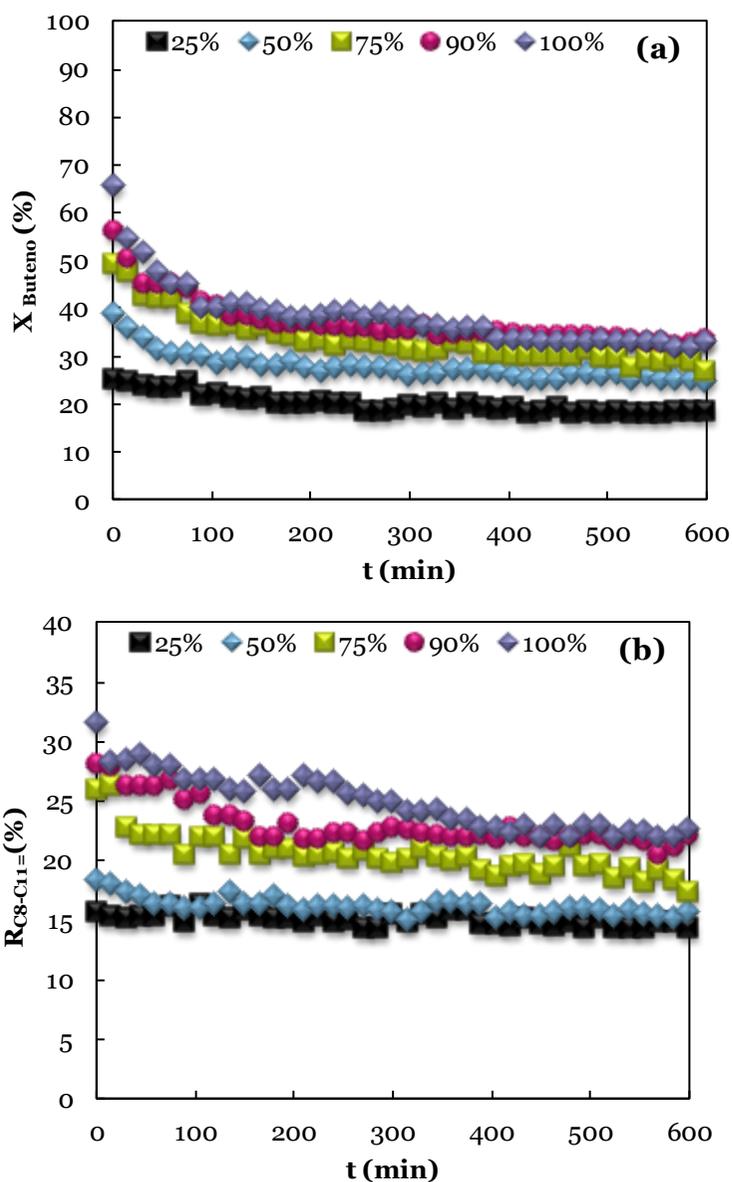


Figura 4.9. Efecto la concentración de 1-buteno en la evolución con el tiempo de la conversión (a) y el rendimiento de olefinas C_8-C_{12} (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; W/F_{Bo} , 6 $g_{\text{catalizador}} h (\text{mol } CH_2)^{-1}$.

4.5. TIEMPO ESPACIAL

4.5.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero

En la Figura 4.10 se muestra el efecto del tiempo espacial sobre los valores a tiempo cero de la conversión y rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ y selectividades de las fracciones de productos, a 1.5 bar y 275 °C. En la Figura 4.10a se observa que la conversión aumenta continuamente, con una velocidad decreciente, mientras que el rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ alcanza un valor máximo para un tiempo espacial de 6 g_{catalizador} h (mol CH₂)⁻¹, y es ligeramente menor para 10 g_{catalizador} h (mol CH₂)⁻¹.

La distribución de productos cambia notablemente al aumentar el tiempo espacial (Figura 4.10b), disminuyendo continuamente la selectividad de olefinas C₈-C₁₁ y aumentando la de olefinas C₅-C₇. También es destacable el aumento de la selectividad de butanos por encima de 6 g_{catalizador} h (mol CH₂)⁻¹, consecuencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno, mientras que la selectividad del resto de fracciones de productos (propileno, parafinas C₈-C₁₁ y C₅-C₇) se mantiene prácticamente constante, en valores muy bajos. Coelho y cols. (2013) sobre zeolita HZSM-5 y Silva y cols. (2017) sobre TUD-1 también observaron que en la oligomerización de 1-buteno un aumento del tiempo de contacto disminuye drásticamente la formación de trímeros, favoreciendo en su caso la formación de productos de craqueo.

A partir de estos resultados, un valor del tiempo espacial intermedio (4-6 g_{catalizador} h (mol CH₂)⁻¹) parece adecuado para obtener a presión atmosférica un elevado rendimiento de olefinas C₈-C₁₁, con una buena selectividad.

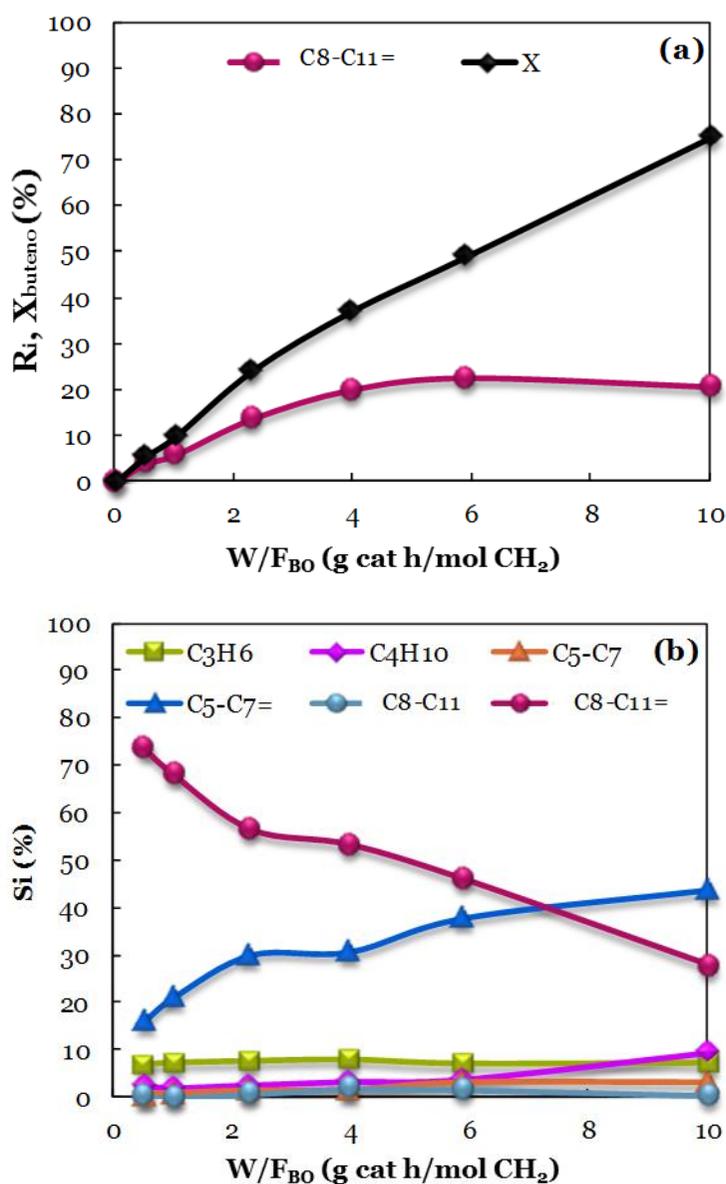


Figura 4.10. Efecto del tiempo espacial en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimiento de las olefinas C₈-C₁₂ (a) y en la selectividad de las fracciones de productos (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B, 70 %.

La Figura 4.11, corresponde a resultados a tiempo cero, a 40 bar y 250 °C. En la Figura 4.11a se observa que mientras la conversión y el rendimiento de las olefinas C₁₂₊ aumenta con el tiempo espacial, con una velocidad decreciente, sin embargo, el rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ alcanza un valor máximo para un pequeño tiempo de contacto, correspondiente al tiempo espacial de 2 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹, para mantenerse constante para mayores tiempos espaciales.

El efecto del tiempo espacial sobre la selectividad de productos es complejo (Figura 4.11b). La selectividad de olefinas C₈-C₁₁ disminuye inicialmente desde valores muy bajos del tiempo espacial, indicando que se tratan de intermedios primarios de la reacción. En consecuencia, aumenta la selectividad de olefinas C₁₂₊ hasta 4 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹. Para valores superiores del tiempo espacial la selectividad de ambas fracciones se mantiene casi constante, pero es notable la disminución de la fracción de olefinas C₅-C₇ y la formación de butanos mediante craqueo y transferencia de hidrógeno, reacciones favorecidas por el aumento del tiempo espacial (Corma y cols., 2002). Es destacable que para un tiempo espacial en el intervalo 6-8 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹ se vuelven a favorecer las reacciones de oligomerización, en detrimento de las de craqueo, aumentando la selectividad de olefinas C₈-C₁₁ y C₁₂₊ y disminuyendo la de olefinas C₅-C₇ y butanos.

En base a estos resultados, un tiempo espacial superior a 6 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹ es adecuado para obtener a presión elevada un elevado rendimiento y selectividad de oligómeros.

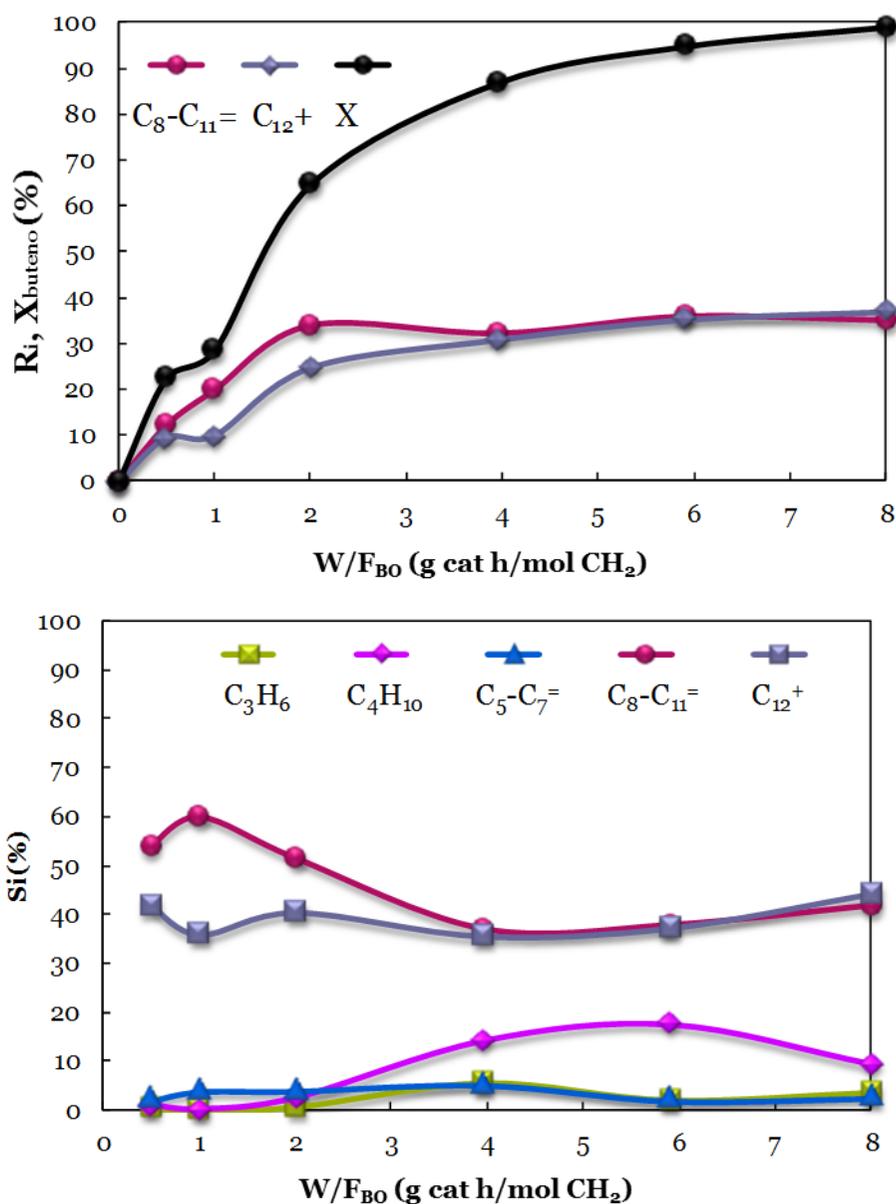


Figura 4.11. Efecto del tiempo espacial en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimiento de las fracciones de olefinas C₈-C₁₁ y C₁₂+ (a), y de la selectividad de las fracciones de productos (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B, 70 %.

4.5.2. Estabilidad del catalizador

Los resultados de desactivación del catalizador a 1.5 bar y 275 °C, indican que al aumentar el tiempo espacial es más importante la disminución de la conversión con el tiempo (Figura 4.12a). Este efecto de la desactivación es relevante en las primeras 3 h y posteriormente la desactivación progresa lentamente para tiempos espaciales mayores de 4 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$ y es insignificante para menor tiempo espacial. La misma tendencia tiene la evolución con el tiempo del rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ (Figura 4.12b), lo que da a entender que el catalizador alcanza un estado de pseudo-equilibrio de actividad remanente constante.

El contenido de coque en el catalizador (Tabla 4.4) es prácticamente independiente del tiempo espacial (2.0-2.3 %) hasta 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$ y aumenta hasta el 3 % para 10 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$. Atendiendo a la composición del medio de reacción (Figura 4.7b), estos resultados parecen indicar que la responsabilidad como precursores del coque es similar para las fracciones de olefinas C₅-C₇ y C₈-C₁₁, y que además una elevada cantidad de catalizador favorece las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno, que intervienen en la formación de coque. Esto se puede interpretar porque alcanzado el equilibrio termodinámico en las reacciones de oligomerización, el catalizador en exceso es activo para la formación de coque a esta temperatura (275 °C).

Tabla 4.4. Efecto del tiempo espacial sobre el contenido de coque depositado en la oligomerización del 1-buteno sobre el catalizador HZ-30 en los experimentos de la Figura 4.12.

$\frac{W}{F_{\text{Bo}}}$ ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ h} / \text{mol}_{\text{CH}_2}$)	0.5	1	2	4	6	10
C _c (%)	2.3	2.0	2.2	2.3	2.2	3.0

En la Figura 4.13 se muestra el efecto del tiempo espacial en la evolución con el tiempo de la conversión y de los rendimientos de las olefinas C₈-C₁₁ y C₁₂₊. Ahora los resultados corresponden a una elevada presión (40 bar) y baja temperatura (200 °C). Al igual que ocurre cuando se opera a presión atmosférica y mayor temperatura, la desactivación del catalizador es más pronunciada cuando se opera a mayores tiempos espaciales, siendo la disminución de la conversión del 48 % para un tiempo espacial de 6 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹. Este efecto permite asociar la desactivación a las dos fracciones de olefinas pesadas, cuya concentración en el medio aumenta con el tiempo espacial. Cabe destacar que después de 6 h, el catalizador alcanza un estado de estabilidad más evidente que en los experimentos a 1.5 bar.

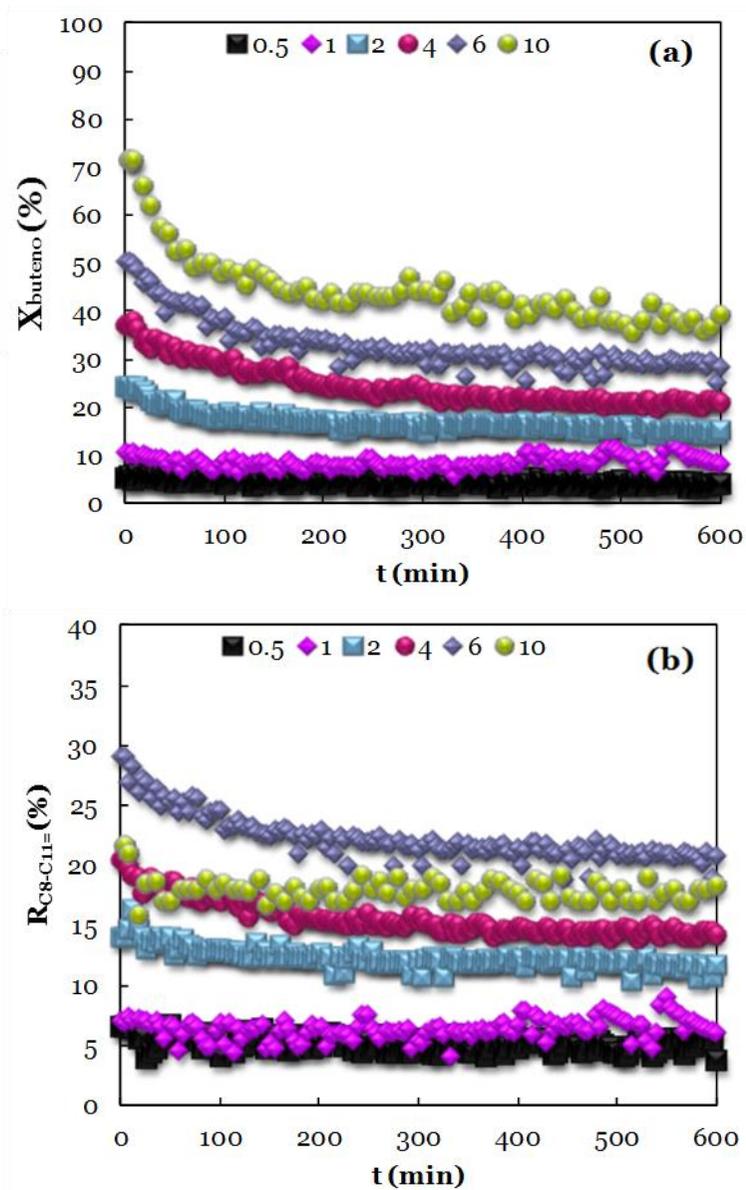


Figura 4.12. Efecto del tiempo espacial en la evolución con el tiempo de la conversión (a) y el rendimiento de olefinas C₈-C₁₂ (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 275°C; 1.5 bar; y_B , 70 %.

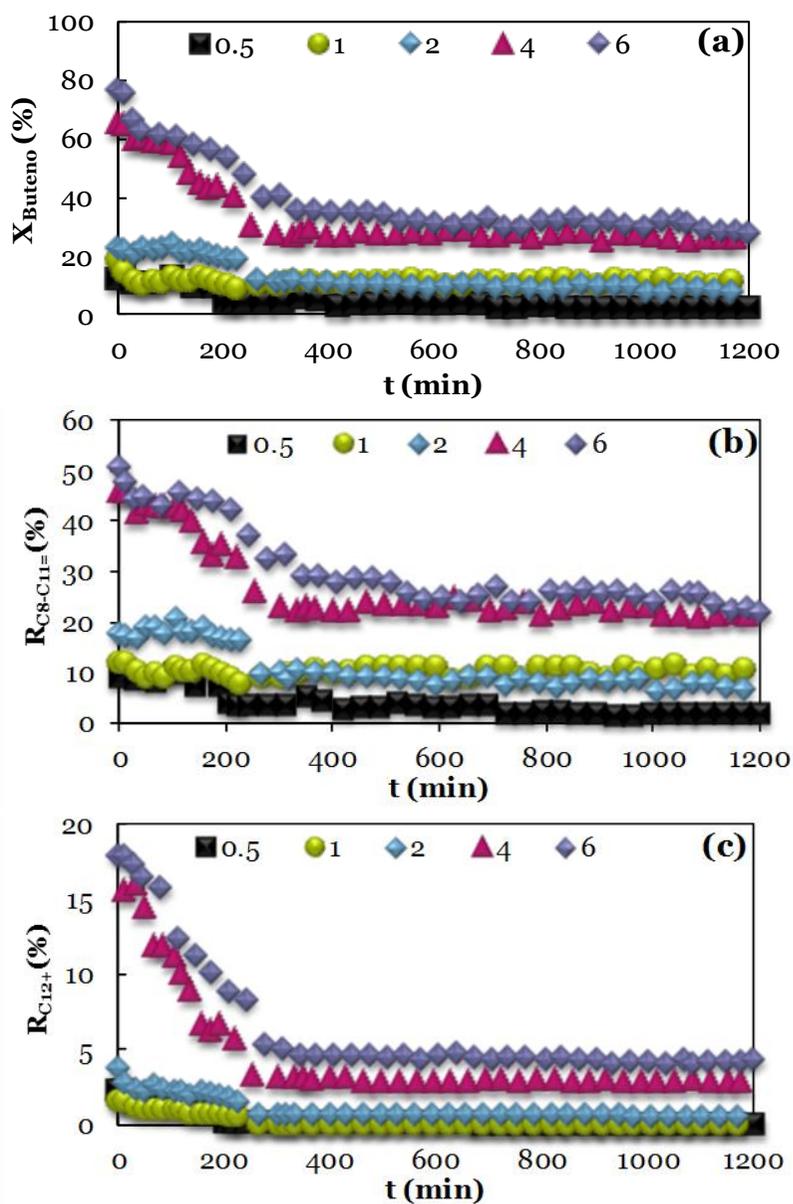


Figura 4.13. Efecto del tiempo espacial sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a), y del rendimiento de las agrupaciones de olefinas C₈-C₁₁ (b) y C₁₂₊ (c). Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 200°C, 40 bar, $y_B=70\%$.

El hecho de que al contenido de coque depositado en el catalizador en experimentos a 40 bar sea prácticamente independiente del tiempo espacial, tanto a 200 como a 250 °C, con valores ligeramente superiores al 1 % (Figura 4.14) indica un papel poco relevante de los centros ácidos del catalizador en la formación de coque a estas bajas temperaturas, para las que no puede atribuirse al catalizador capacidad para activar las reacciones de transferencia de hidrógeno que conducen a la condensación de las olefinas pesadas a coque. La tendencia de aumento del contenido de coque a 250 °C para el tiempo espacial de 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{ h } (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$ (Figura 4.14) parece indicar sin embargo que en estas condiciones puede ser ya significativa la capacidad del catalizador para las reacciones de transferencia de hidrógeno y formación de coque.

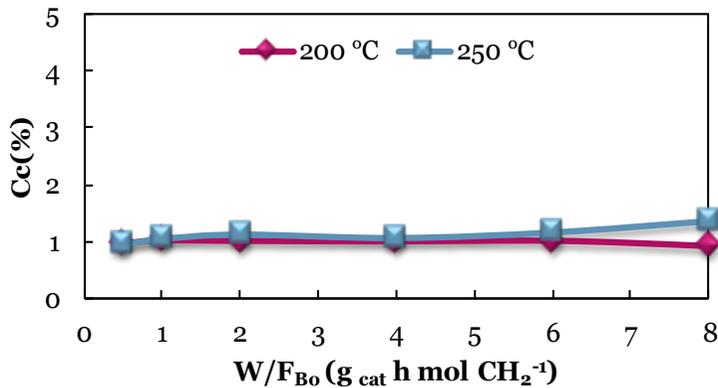


Figura 4.14. Efecto del tiempo espacial sobre el contenido de coque depositado en el catalizador HZ-30 a 200 y 250 °C. Condiciones de operación: 40 bar; y_B , 70 %.

4.6. PROPIEDADES DEL PRODUCTO COMO COMBUSTIBLE

La utilización de los productos de la oligomerización del 1-buteno como combustibles exige de una etapa de hidrogenación dado su carácter olefínico. A continuación, se analizan las propiedades de estos productos, determinadas como se ha descrito en el Apartado 2.1.3, principalmente atendiendo a su temperatura de ebullición e índice de octano (RON), para asociar estos productos con las diferentes corrientes que en refinería son reformadas para la producción de combustibles líquidos. Se ha distinguido, dada su diferente distribución de pesos moleculares, entre los productos a presión reducida (1.5 bar) y a presión elevada, evaluando en cada caso el efecto de las variables de reacción.

4.6.1. Presión casi atmosférica

Cuando se opera a 1.5 bar, los productos mayoritarios son olefinas correspondientes a la fracción nafta (considerada como el intervalo C₅-C₁₁). En cambio, cuando se opera a presión y moderada temperatura, se favorece la formación de olefinas en las fracciones más pesadas del queroseno (fracción C₁₂-C₁₄) y del gasoil (C₁₅-C₂₀).

En la Figura 4.15 se muestra el efecto de la concentración de 1-buteno en la alimentación sobre la selectividad de fracción nafta (en el intervalo 82-88 % en masa) y el RON correspondiente. También se muestra la selectividad de propileno, que es un producto de interés comercial. El RON de la nafta es elevado, en el intervalo 92-95. Los resultados corresponden a un tiempo de reacción de 10 h para el que el catalizador ha adquirido un estado de pseudoestabilidad.

Igualmente, el RON de la nafta producto se mantiene por encima de 92 hasta 275 °C, disminuye hasta 90 a 325 °C, debido a la disminución del peso molecular de la nafta por craqueo.

Cuando se varía el tiempo espacial, el RON de la nafta tiene su valor máximo de 95 para un bajo tiempo espacial ($1 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol CH}_2)^{-1}$) y disminuye rápidamente al aumentar esta variable hasta 92, valor que se mantiene constante hasta $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol CH}_2)^{-1}$, siguiendo una evolución inversa a la de la conversión y al rendimiento de la nafta.

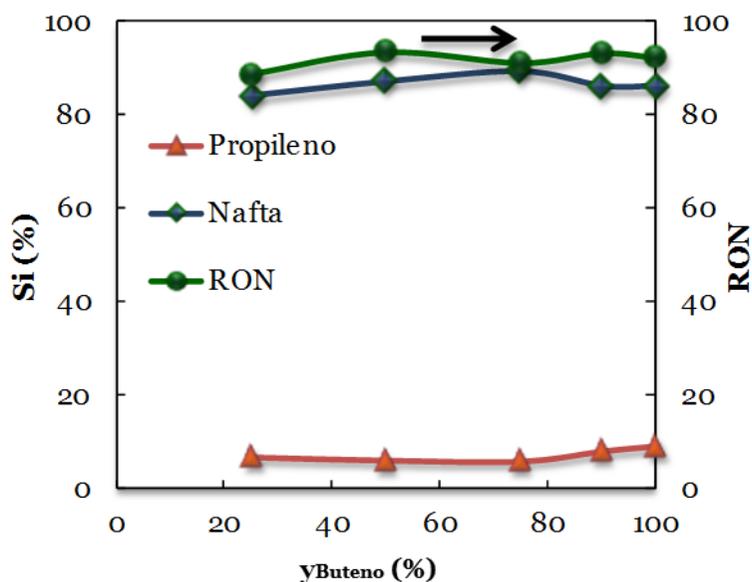


Figura 4.15. Efecto de la concentración de 1-buteno en la alimentación sobre la selectividad e índice de octano de la nafta producto. Condiciones de operación: $275 \text{ }^\circ\text{C}$; 1.5 bar; W/F_{B0} ; $6 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol CH}_2)^{-1}$; 10 h.

4.6.2. Resultados a presión

El efecto de la presión sobre las propiedades de los productos como combustibles es más importante que el de las variables de operación a presión atmosférica, y se ha estudiado a partir de las curvas de destilación simulada (SIMDIS, cuyo procedimiento está descrito en el Apartado 2.1.3) de los productos de reacción.

En la Figura 4.16 se muestra el efecto de la presión sobre la curva de destilación, distinguiendo las fracciones de nafta, aceite de ciclo ligero (LCO) y aceite de ciclo pesado (HCO). Los resultados corresponden a un tiempo de reacción de 20 h, para el que el catalizador es estable.

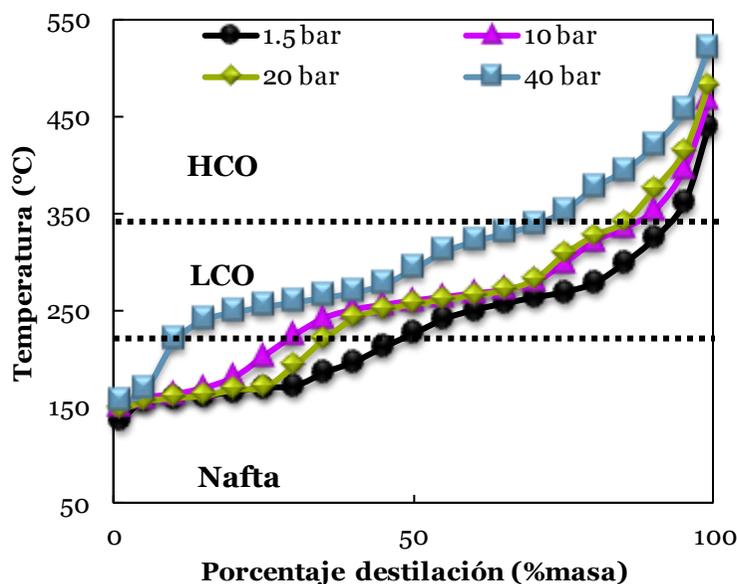


Figura 4.16. Efecto de la presión en la curva de destilación de los productos. Condiciones de operación: 275°C, W/F_{Bo} , 2 $g_{catalizador} h (mol CH_2)^{-1}$; y_B , 70 %; t , 20 h.

Las condiciones de operación tienen una importancia notable en las curvas de destilación de los productos a presión elevada. En la Figura 4.17 se muestra el efecto de la temperatura (Figura 4.17a) y del tiempo espacial (Figura 4.17b). Los resultados en ambos casos corresponden a 40 bar y a tiempo de reacción cero. Se observa que al aumentar la temperatura de operación los productos obtenidos destilan a mayor temperatura. Así, cuando se opera a 250°C las temperaturas correspondientes a T10%, T50% y T100%, son 188, 268 y 698 °C, respectivamente, y realizando la reacción a 275 °C, son 215, 320 y 585 °C, respectivamente. Al aumentar el tiempo espacial

de 2 a 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol CH}_2)^{-1}$ también aumenta la temperatura de destilación (Figura 4.17b). Bellussi y cols. (2012) observaron el mismo efecto para la oligomerización de naftas procedentes de unidades de craqueo catalítico FCC a 60 bar y 240 °C, para velocidades espaciales (WHSV) entre =0.5 y 1.5 h^{-1} .

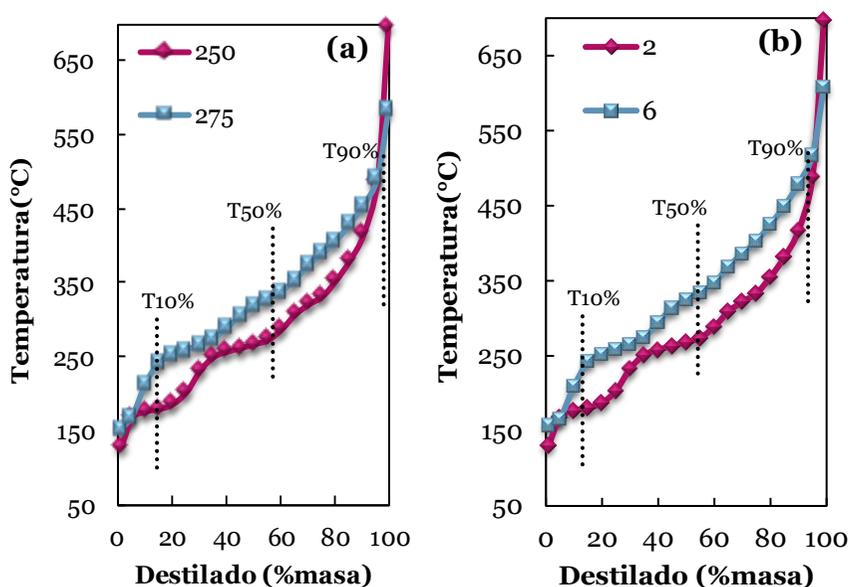


Figura 4.17. Efecto de la temperatura (a) y del tiempo espacial (b) en la curva de destilación de los productos. Condiciones de operación: 40 bar; y_B , 70%; t , 0 h. Gráfica a: W/F_{Bo} , 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol CH}_2)^{-1}$. Gráfica b: 250 °C.

El efecto de la desactivación sobre la curva de destilación, es en general, poco acusado y con la tendencia de aumentar la temperatura de destilación de los combustibles, tal como se muestra en la Figura 4.18 en la que se comparan las curvas de destilación de los productos para 1 h y 20 h de reacción, en experimentos a 1.5 bar (Figura 4.18a) y 20 bar (Figura 4.18b).

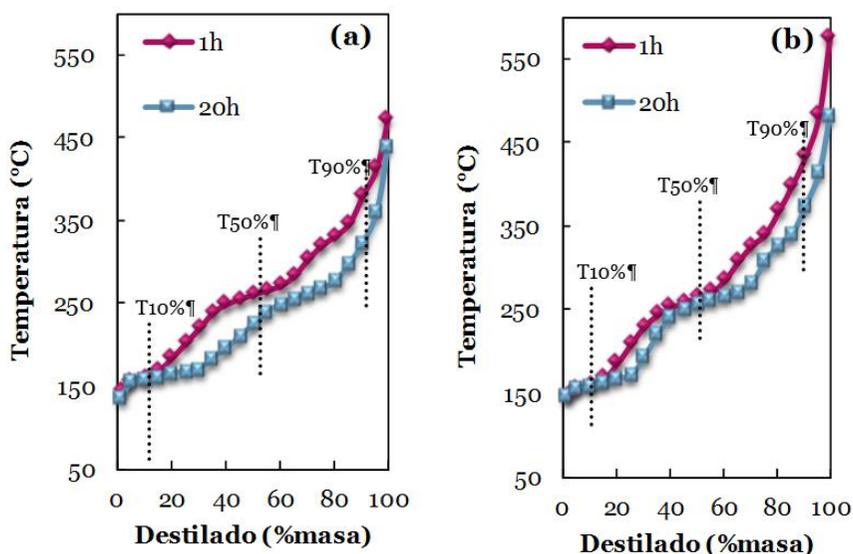


Figura 4.18. Efecto del tiempo de reacción a 1.5 bar (a) y 20 bar (b) en la curva de destilación de los productos. Condiciones de operación: 275 °C; y_B , 70%; W/F_{Bo} , 6 $g_{catalizador} h (mol CH_2)^{-1}$.

En la Figura 4.19 se muestra el efecto de la presión sobre la selectividad de los diferentes combustibles, para tiempo de reacción cero (Figura 4.19a) a para 20 h de reacción (Figura 4.19b), tiempo para el que el catalizador está parcialmente desactivado y ha adquirido un estado pseudoestable. El producto mayoritario es la nafta en todo el intervalo de presiones, cuya selectividad disminuye al aumentar la presión, debido a que se favorece la formación de oligómeros, aumentando la selectividad de queroseno y de gasoil.

Para el catalizador fresco (Figura 4.19a), por encima de 20 bar las reacciones secundarias de craqueo y transferencia de hidrógeno dan lugar a la formación de propileno y butanos, con la consiguiente disminución tanto de la selectividad de la nafta como de las correspondientes al queroseno y al gasoil. Cuando el catalizador ha alcanzado un estado pseudoestable (Figura 4.19b) los resultados de selectividad de nafta y queroseno para presiones superiores a 20

bar, son notablemente mejores que para el catalizador fresco, dado que la desactivación afecta selectivamente a la capacidad de craqueo y transferencia de hidrógeno, y la formación de propileno y butanos es insignificante.

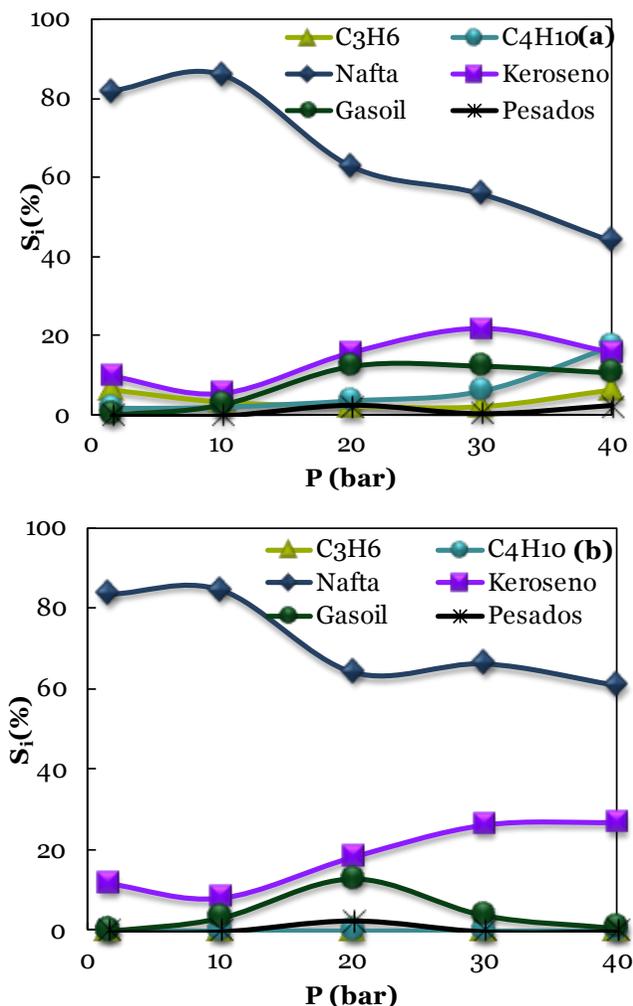


Figura 4.19. Efecto de la presión sobre la selectividad de los productos a tiempo cero (a) y para 20 h de reacción (b). Condiciones de operación: 275°C, W/F_{Bo} , 2 $g_{catalizador} h (mol CH_2)^{-1}$; y_B , 70%.

El efecto de la presión de favorecer el craqueo, aparentemente incoherente, puede atribuirse a la termodinámica del equilibrio L-G, y consiguiente aumento del tiempo espacial efectivo para el craqueo de los componentes en la fase gas, debido a la condensación de una mayor fracción de estos componentes. Igualmente, el hecho de que la selectividad del gasoil (combustible con componentes de mayor peso molecular) disminuya al aumentar la presión por encima de 20 bar, es acorde con la hipótesis de que la velocidad de formación de estos compuestos, por oligomerización de otros más ligeros, esté limitada por la condensación de estos últimos. El hecho de que la disminución sea mayor para el catalizador parcialmente desactivado que para el catalizador fresco puede atribuirse a la mayor limitación difusional de los intermedios reactantes en los poros del catalizador con coque.



Capítulo V

Efecto de las propiedades del catalizador

5. EFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

En este capítulo se ha estudiado el efecto de la composición del catalizador sobre los índices de reacción (rendimiento y selectividad de fracciones de productos) y sobre la estabilidad. En el Apartado 5.1 se estudia el efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 y en el Apartado 5.2 el de la impregnación de diferentes contenidos de metales (Fe, Co, Ni), interpretando los resultados en base a las diferentes propiedades de los catalizadores correspondientes (estudiadas en el Capítulo 3). Los productos se han estudiado agrupados en las siguientes fracciones:

- Propileno: C_3H_6 .
- Butanos: n-butano e iso-butano C_4H_{10} .
- Nafta: hidrocarburos $\text{C}_5\text{-C}_{11}$.
- Queroseno: $\text{C}_{11}\text{-C}_{14}$.
- Gasoil (o diésel): $\text{C}_{15}\text{-C}_{20}$.
- Pesados: C_{20+} .

Cabe señalar, que las fracciones denominadas “queroseno” y “gasoil” corresponden solo parcialmente a los componentes que habitualmente se consideran en cada una de estas fracciones, para evitar solapamientos de componentes en los resultados mostrados.

5.1. RELACION $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ DE LA ZEOLITA HZSM-5

5.1.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero

En la Figura 5.1 (correspondiente a 1.5 bar) se recogen los resultados del efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5. Como se puede observar en la Figura 5.1a, al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuye la conversión y el rendimiento de nafta (fracción mayoritaria en estas condiciones de baja presión). Estos

resultados son acordes con los obtenidos por Mlinar y cols. (2012) y Corma y cols. (2013) en la oligomerización de propileno y 1-penteno, respectivamente. También es importante el efecto sobre la distribución de productos (Figura 5.1b), disminuyendo la selectividad de nafta, mientras que la selectividad de queroseno pasa por un máximo para la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80, y la de propileno aumenta al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Puede observarse por tanto que el catalizador con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 280, con poca actividad para la oligomerización, tiene una cierta actividad para el craqueo de los oligómeros.

Estos resultados pueden relacionarse con las propiedades de acidez de los catalizadores (Apartado 3.3.1.1). Así, la mayor acidez total y fuerza ácida del catalizador al disminuir la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ favorece el avance de las reacciones de oligomerización, por lo que con la zeolita HZ-30 (relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) se obtiene el mayor rendimiento y selectividad de nafta. Sin embargo, la elevada fuerza ácida de los centros del catalizador HZ-30 también explica su mayor actividad para el craqueo, por lo que en las condiciones de reacción de la Figura 5.1 el origen parcial de esta nafta es el sobrecraqueo de la fracción queroseno, cuya selectividad tiene un bajo valor para este catalizador.

La selectividad del queroseno es mayor para el catalizador HZ-80, con menor actividad para el craqueo como consecuencia de su menor acidez, lo que permite alcanzar un compromiso entre las capacidades de oligomerización y de craqueo. Así, la baja acidez del catalizador HZ-280 explica su baja actividad para activar las reacciones de oligomerización, que tienen una gran energía de activación (Oliveira y cols., 2010).

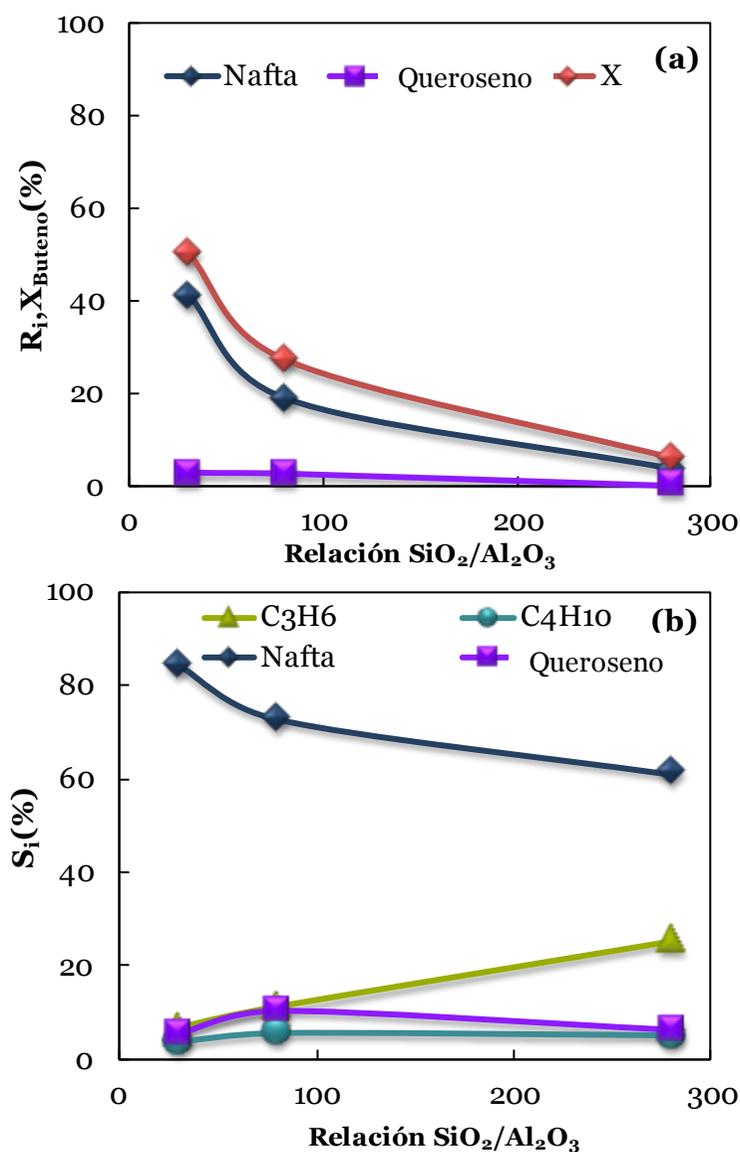


Figura 5.1. Efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita HZSM-5 en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimiento de nafta (a) y selectividades de las fracciones de productos (b). Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 6 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹.

Destaca que con el catalizador HZ-280 es notable la selectividad de butanos, a pesar de que está bien establecido que el aumento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ desfavorece las reacciones de transferencia de hidrógeno. La explicación es que estas reacciones están favorecidas al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por el aumento de la concentración de butenos, debido a su menor conversión en olefinas superiores (Zhu y cols., 2005; Xu y cols., 2011).

Cuando se opera a presión elevada (Figura 5.2, correspondiente a 40 bar), las olefinas de la fracción nafta son mayoritarias, pero también es notable el rendimiento de las olefinas más pesadas, de las fracciones queroseno y gasoil. Además, trabajando a presión destaca la menor importancia de las reacciones de craqueo (es muy reducido el rendimiento de propileno). Igualmente son desfavorecidas las reacciones de transferencia de hidrógeno (reducido rendimiento de butanos).

Al igual que ocurre cuando se opera a presión atmosférica, al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, la conversión de butenos disminuye (Figura 5.2a), desde el 65 % con el catalizador HZ-30 hasta el 5 % con el catalizador HZ-280, lo que indica que para esta reacción es necesaria una notable acidez del catalizador. El efecto de la disminución de la acidez al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ desde 30 hasta 80 tiene como consecuencia la atenuación del avance de las reacciones de oligomerización, con la disminución de los rendimientos de gasoil y queroseno y el consiguiente aumento del rendimiento de olefinas de la fracción intermedia de nafta. En la Figura 5.2b se muestra este aumento de la selectividad de nafta, mientras que disminuyen la selectividad de queroseno y gasoil (este con una presencia insignificante con el catalizador HZ-280).

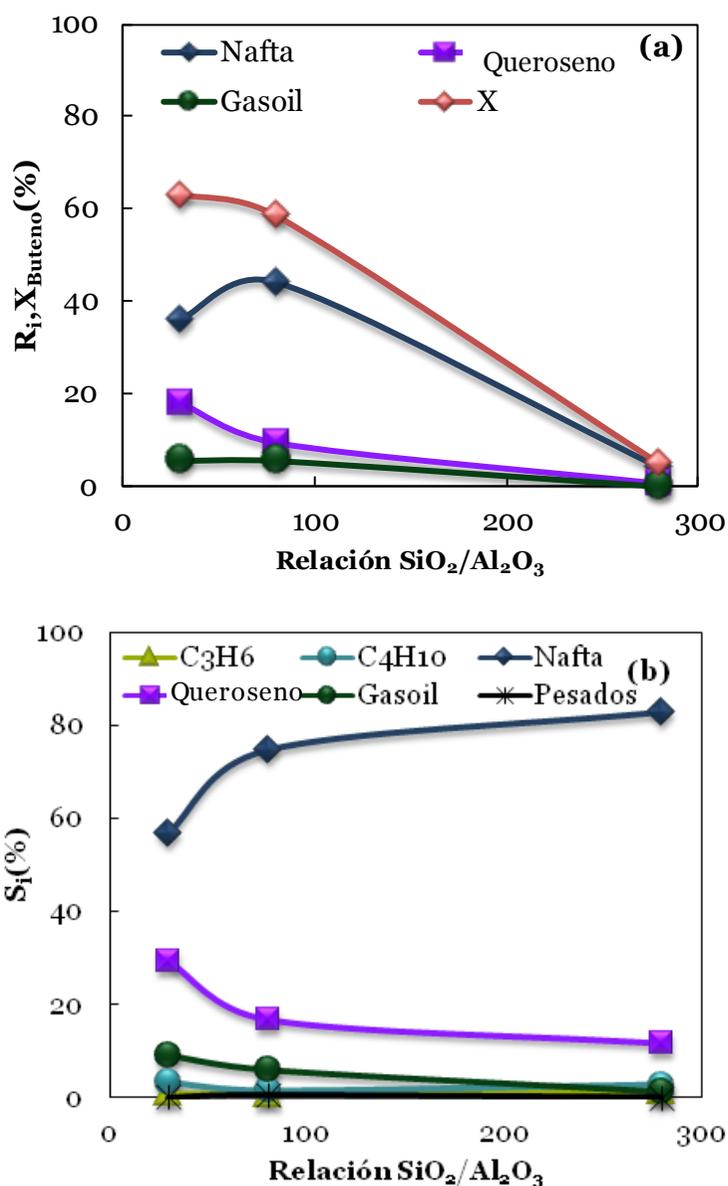


Figura 5.2. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimiento de nafta (a) y selectividades de las fracciones de productos (b). Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %.

5.1.2. Estabilidad del catalizador

En la Figura 5.3 (correspondiente a 1.5 bar) se muestra la evolución con el tiempo de la conversión de 1-buteno y del rendimiento de oligómeros, para los catalizadores con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se observa que la conversión disminuye con el tiempo de reacción (Figura 5.3a), debido a la desactivación del catalizador, con una tendencia más pronunciada al disminuir la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, siendo esta disminución del 4 % con el catalizador HZ-280 y del 22 % con el catalizador HZ-30. Esto es atribuible a la mayor densidad de centros ácidos fuertes en el catalizador HZ-30, que explica el periodo de rápida desactivación en las 2 primeras horas de reacción. También es destacable que los resultados tienden a un valor constante, que parece indicar que el catalizador alcanza un estado de pseudo-estabilidad, también corroborado por Coelho y cols. (2013).

Además, como se ha indicado anteriormente, las olefinas de la fracción nafta son los productos mayoritarios a presión reducida, y por tanto su rendimiento sigue con el tiempo (Figura 5.3b) una evolución similar a la de la conversión. Por otro lado, cabe señalar que la formación de subproductos gaseosos (propileno y butanos) se ve severamente atenuada con el transcurso del tiempo (resultados no mostrados) como consecuencia de que la desactivación afecta principalmente a los centros de elevada fuerza ácida, responsables de estas reacciones secundarias.

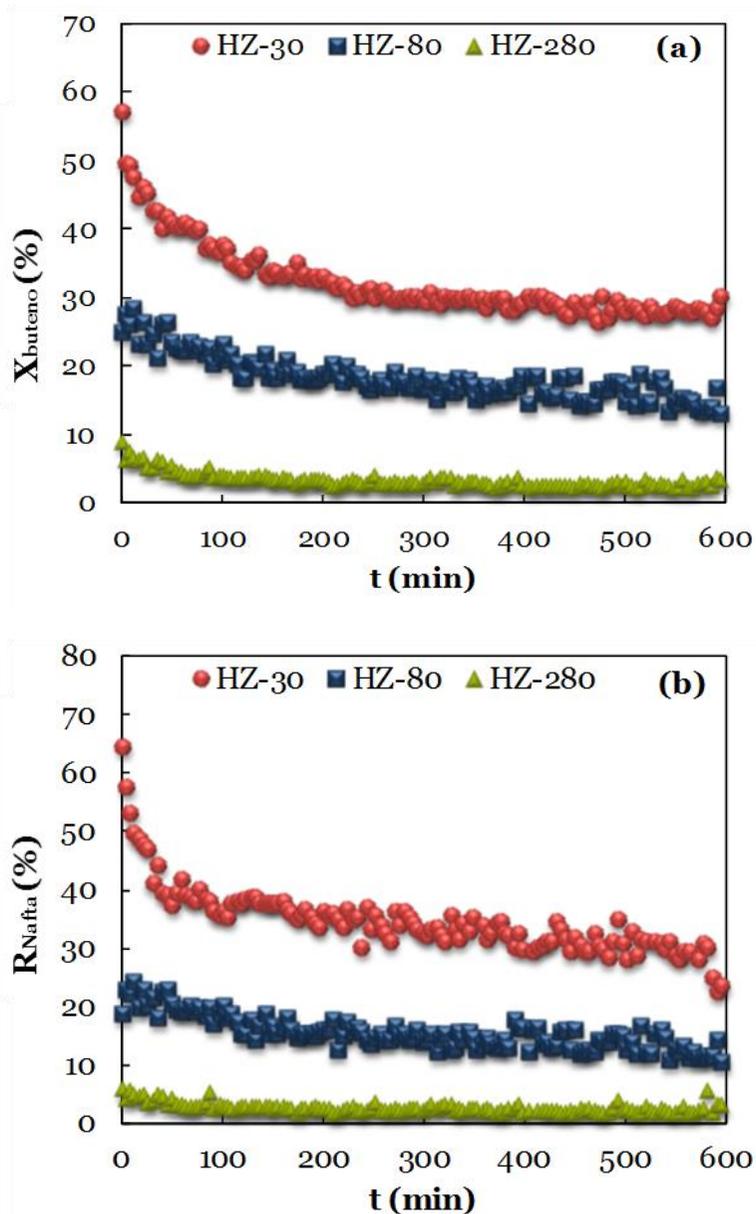


Figura 5.3. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a) y del rendimiento de la fracción nafta (b). Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

Los resultados de la Figura 5.3 son acordes con el contenido de coque en el catalizador (Tabla 5.1), que es muy pequeño (1.4 %) para la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=280$ de la zeolita, lo que coincide con el menor avance de las reacciones de oligomerización, por lo que será menor la concentración de precursores de coque en el medio de reacción. Además, será menor la fuerza ácida de los centros y por tanto menor la actividad del catalizador en las reacciones de condensación de las olefinas pesadas a coque. Estos valores del contenido de coque son relativamente bajos, lo que justifica que se mantenga un nivel de actividad notable tras 10 h de reacción, cuando el catalizador ha adquirido prácticamente un estado pseudoestable

Tabla 5.1. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 sobre el contenido de coque depositado en el catalizador en los experimentos de la Figura 5.3.

Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30	80	280
C_c (%)	2.2	2.5	1.4

Cuando se opera a presiones elevadas (Figura 5.4 correspondiente a 40 bar), destaca que tras un periodo de 7 h aproximadamente, de rápida desactivación, en el que disminuye la conversión linealmente (Figura 5.4a), se alcanza un estado de pseudoestabilidad del catalizador más evidente que a 1.5 bar (Figura 5.3), y posteriormente se mantiene constante hasta 20 h, tanto la conversión como la distribución de productos. La desactivación del catalizador HZ-30 (relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30) tiene como consecuencia la disminución de los rendimientos de gasoil y queroseno (Figura 5.4b), lo que explica que sea menos rápida la disminución del rendimiento de nafta que con el catalizador HZ-80, en el que sin embargo es menos notable el efecto de la desactivación en los rendimientos de gasoil y de queroseno, debido a los bajos

valores de estos índices a tiempo cero. Esta comparación sirve de ejemplo para tener en cuenta la importancia tanto de la acidez del catalizador como de los valores de los rendimientos y composiciones iniciales para interpretar los resultados de desactivación. Así el catalizador HZ-30, inestable para la formación de gasoil y queroseno, es estable para la formación de naftas, con un rendimiento constante en torno al 30 %. El catalizador HZ-280 es poco activo, y da lugar a un bajo rendimiento de nafta e insignificante de gasoil y queroseno, lo que en estas condiciones no permite valorar su estabilidad. Corma y cols. (2013) estudiaron el efecto de la relación Si/Al (con valores de 15, 25 y 40) en la oligomerización de propileno y de 1-penteno, a 200 °C y 4 MPa, haciendo hincapié en que las zeolitas con una pequeña relación Si/Al y alto contenido en Al en el exterior de los cristales, son menos estables.

El contenido de coque en los catalizadores utilizados a 40 bar (Tabla 5.2) es menor que el depositado a 1.5 bar (Tabla 5.1), a pesar de que los experimentos son de 20 y de 10 h, respectivamente. Para explicar esta diferencia, debe considerarse que la temperatura de reacción es diferente (275 °C) en los experimentos de la Tabla 5.1 y 250 °C en los de la Tabla 5.2, y el aumento de la temperatura tiene un notable efecto sobre el contenido de coque como se ha comprobado en el Apartado 4.2.1 y está bien establecido en las reacciones sobre zeolita HZSM-5 con olefinas como productos e intermedios (Epelde y cols. 2014b; Pérez-Uriarte y cols., 2016). Además, cabe interpretar que la composición de los componentes del gas del medio de reacción estará condicionada por el equilibrio L-G, y en consecuencia, el aumento de la presión disminuirá la concentración de olefinas pesadas (presumiblemente precursoras del coque) en la fase gas. Los bajos valores del contenido de coque en la Tabla 5.2, independientemente de la acidez del catalizador, son acordes con esta hipótesis, porque está bien establecido que el aumento de la acidez favorece la condensación de olefinas a coque

(Caeiro y cols., 2006; Epelde y cols., 2014a) y sin embargo no se observa este efecto, que estará enmascarado por la condensación parcial de las olefinas precursoras del coque.

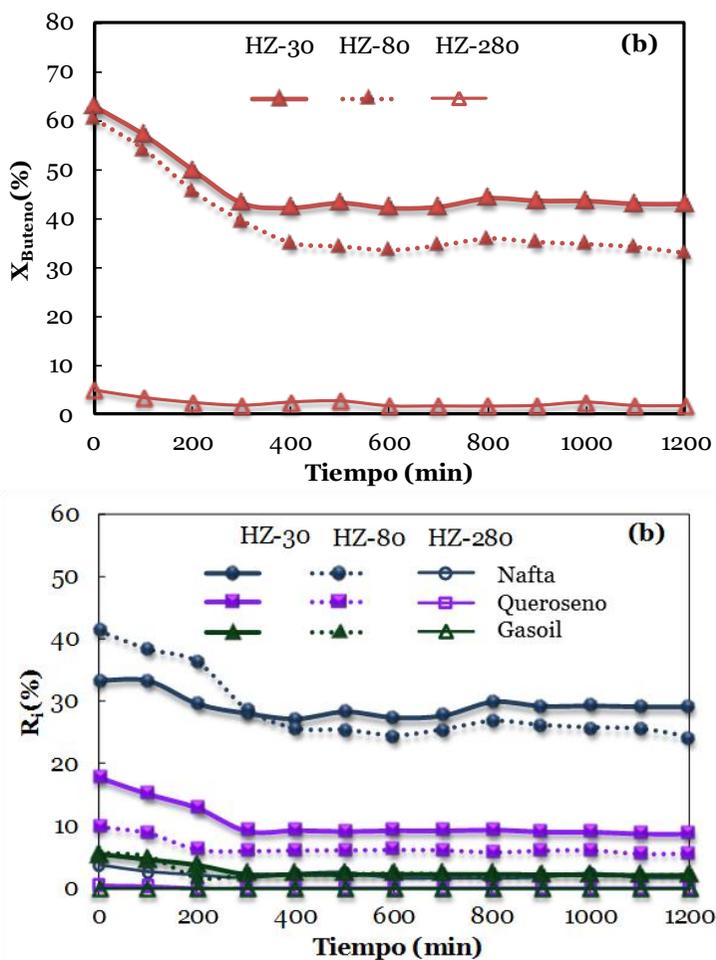


Figura 5.4. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a) y del rendimiento de las fracciones de productos (b). Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

Tabla 5.2. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 sobre el contenido de coque depositado en el catalizador en los experimentos de la Figura 5.4.

Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30	80	280
C_c (%)	1.1	1.3	1.1

Atendiendo a los resultados anteriores, la oligomerización de 1-buteno requiere de catalizadores con elevada acidez y fuerza ácida. El catalizador de zeolita HZSM-5 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ permite alcanzar una elevada conversión, con un elevado rendimiento de nafta. El rendimiento de queroseno y de gasoil es menor, por este orden, como consecuencia de las limitaciones difusionales de la zeolita.

Es también destacable la gran estabilidad del catalizador HZ-30, como consecuencia de la reducida deposición de coque, lo que debe atribuirse a las propiedades de la zeolita HZSM-5 para facilitar el flujo de las olefinas pesadas en los canales cristalinos. A tenor de la estabilidad del catalizador, dada la naturaleza voluminosa de las moléculas de olefinas precursoras del coque, la aglomeración de la zeolita con una matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha resultado ser eficaz para mejorar el flujo de los precursores del coque y minimizar el bloqueo de las entradas de los poros. En consecuencia, el catalizador, tras un periodo inicial de desactivación, alcanza un estado de pseudoestabilidad en el que el rendimiento de nafta se mantiene en un valor elevado.

La utilización de una zeolita con una mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ conlleva una disminución del rendimiento de nafta, y también de las fracciones de queroseno y gasoil. También es mayor la estabilidad del catalizador, como consecuencia de la menor acidez y menor concentración de olefinas superiores en el medio de reacción.

Relacionando los resultados comentados de actividad, selectividad y estabilidad, con las propiedades de los catalizadores descritas en el Capítulo 3, se pone de manifiesto la importancia de la acidez y de la fuerza ácida de los centros de la zeolita. Así, el orden de la conversión es el correspondiente a estas propiedades, así como el avance de la reacción hacia la producción de olefinas de mayor peso molecular, que es también favorecida por la densidad y fuerza de los centros. Por el contrario, la estabilidad es favorecida al disminuir la acidez y fuerza ácida, aumentando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita (en particular a baja presión), lo que atenúa la formación de coque. La pequeña variación de la estructura porosa de la zeolita con la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no permite atribuir a este efecto la responsabilidad de los resultados.

5.1.3. Propiedades de los combustibles

En la Figura 5.5 se muestran las curvas de destilación simulada de los productos obtenidos con los catalizadores de zeolita HZSM-5 de diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a 40 bar. Se puede observar que la acidez de la zeolita modifica la distribución de productos, de forma que el aumento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da lugar a una corriente más homogénea. Así, atendiendo a los resultados en la primera hora (Figura 5.5a), para el catalizador HZ-30, la temperatura para la que destila el 10 % en masa de los productos ($T_{10\%}$) tiene un valor de 177 °C, y este valor es de 214 °C y 245 °C para los catalizadores HZ-80 y HZ-280, respectivamente. Por el contrario, los productos del catalizador HZ-30 tienen un mayor punto de ebullición final, en torno a los 700 °C, mientras que para los productos obtenidos con los catalizadores HZ-80 y HZ-280, el punto de ebullición final es de 550 °C y 450 °C, respectivamente. La tendencia se mantiene en la Figura 5.5b, correspondiente a los productos para los catalizadores parcialmente desactivados (20 h de reacción). En estas condiciones, para el catalizador HZ-80 la

desactivación tiene como consecuencia la formación de un producto notablemente más ligero que el inicial.

La diferente composición de los productos tiene incidencia en el índice de octano, en torno a 92 para el catalizador HZ-30 y de 89 para los de mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

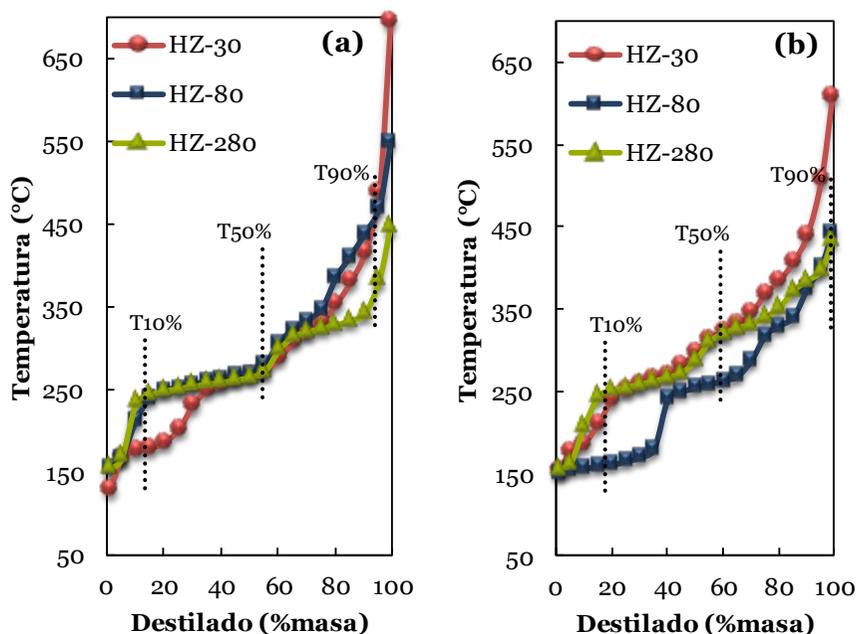


Figura 5.5. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 en el catalizador sobre la curva de destilación de los productos obtenidos al cabo de 1 h (a) y 20 h (b). Condiciones de operación: 250°C , 40bar, y_B , 70%; W/F_{Bo} , $2 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

5.2. INCORPORACIÓN DE METALES EN LA ZEOLITA HZSM-5

En este apartado se estudia el comportamiento de los catalizadores preparados con la zeolita HZ-30 sometida a la impregnación con Fe, Co, y Ni, realizada como se ha mostrado en el Apartado 2.2.1.2, y cuya incidencia en las propiedades del catalizador se ha explicado en el Capítulo 3. La selección como zeolita base de la HZ-30 está justificada con los resultados del Apartado 5.1, en los que se ha comprobado que su actividad, selectividad de nafta y estabilidad son elevados. La incorporación de metales persigue explorar la mejora de estas propiedades y la posibilidad de mejorar también la selectividad de la fracción de queroseno.

5.2.1. Incorporación de Fe

5.2.1.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero

En la Figura 5.6 se muestran el efecto del contenido de Fe en la zeolita sobre los resultados a tiempo cero de los experimentos a 1.5 bar. En la Figura 5.6a se observa que al aumentar el contenido de Fe hasta el 2 % disminuye la conversión, que se mantiene constante al aumentar el contenido hasta el 4 %. El rendimiento de nafta pasa por un mínimo, para un 2 % de Fe, que corresponde a un máximo en el rendimiento de queroseno (el rendimiento de gasoil es insignificante a 1.5 bar). Este resultado no es muy interesante, dado el reducido rendimiento conseguido del queroseno. Sin embargo, los resultados de selectividad (Figura 5.6b) son más interesantes, porque se observa que la modificación de la zeolita con el 2 % de Fe es eficaz también para disminuir la formación de propileno y butanos, productos de las reacciones secundarias de craqueo de las olefinas y de transferencia de hidrógeno (notable a 275 °C). En consecuencia, con un 2 % de Fe en la zeolita se alcanza una selectividad notable de queroseno (13 %), más teniendo en

cuenta que la reacción es a 1.5 bar, sin que la selectividad de nafta sufra una importante disminución (79 % con la zeolita modificada y 84 % con la zeolita sin modificar). Cabe señalar que este efecto favorable del Fe en la zeolita sobre la selectividad no se mantiene para el 4 % de Fe, en cuyo caso es notable la formación de propileno y de butanos.

En la Figura 5.7 se recogen los resultados a tiempo cero a 40 bar y 250 °C. A esta presión el rendimiento de queroseno es notable e incluso es importante el de gasoil. También, como se ha dicho anteriormente para los catalizadores sin incorporación de metales en la zeolita, a 40 bar es muy pequeño el avance de las reacciones secundarias de craqueo y transferencia de hidrógeno. En la Figura 5.7a se observa que al aumentar el contenido en Fe en la zeolita hasta el 1 %, disminuye la conversión, esta se mantiene constante para el 2 % y disminuye nuevamente para el 4 %. Esta disminución de la conversión es consecuencia de la disminución de los rendimientos de gasoil y queroseno. Sin embargo, el rendimiento de nafta se mantiene casi constante para contenidos de Fe en el intervalo 0.5-2 %.

Atendiendo a los resultados de selectividad (Figura 5.7b), la de gasoil disminuye continuamente al aumentar el contenido de Fe, la de queroseno pasa por un máximo para el 0.5 % de Fe, y la de nafta tiene una tendencia de aumento continuado en las condiciones estudiadas.

De acuerdo con estos resultados, la modificación de Fe de la zeolita resulta una estrategia interesante para mejorar la selectividad de queroseno (con un 0.5 % de Fe) o la de nafta (con un 2 % de Fe).

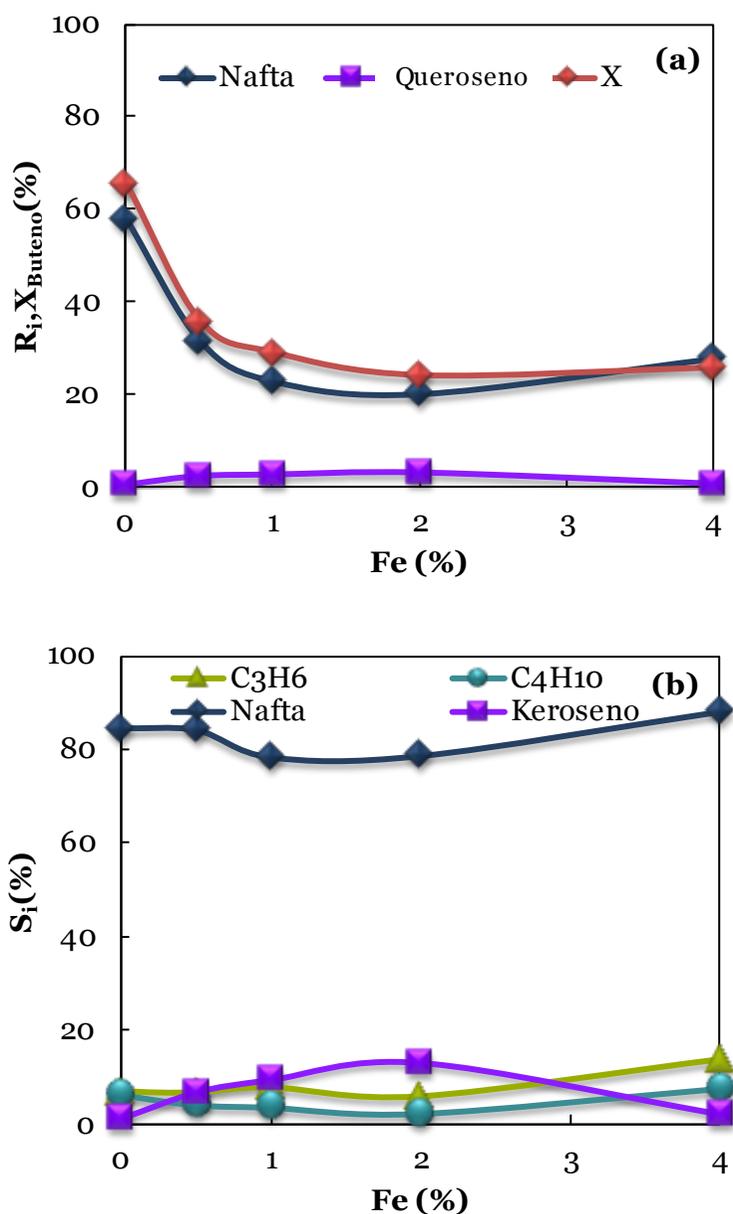


Figura 5.6. Efecto del contenido de Fe en la zeolita HZ-30 en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimiento nafta (a) y en las selectividades de las fracciones de productos (b). Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 100 %; W/F_{Bo} , 6 $\text{g}_{\text{catalizador}}\text{h}(\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

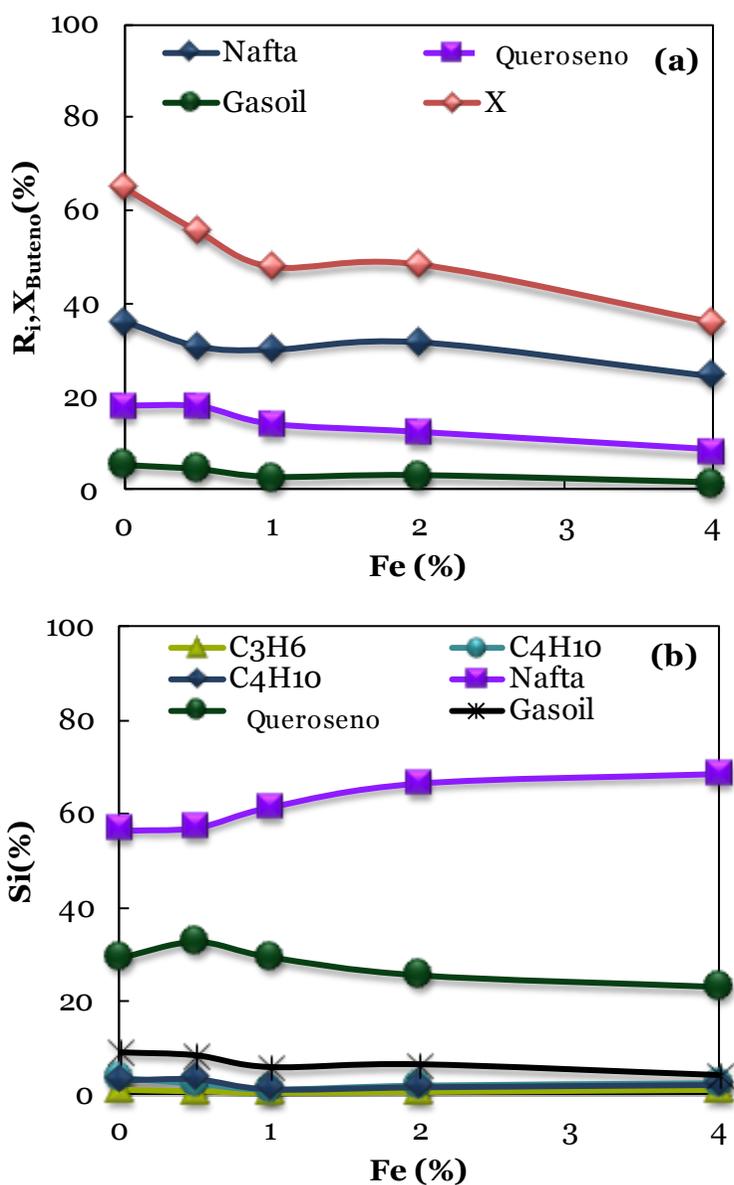


Figura 5.7. Efecto del contenido de Fe en la zeolita HZ-30 en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimiento nafta (a) y en las selectividades de las fracciones de productos (b). Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar, y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

5.2.1.2. Estabilidad de los catalizadores

En la Figura 5.8 se muestra el efecto del contenido de Fe en la zeolita sobre los resultados a 1.5 bar de la evolución con el tiempo de la conversión y rendimiento de nafta. Es destacable que si bien la actividad inicial del catalizador se ha atenuado con la incorporación de Fe, sin embargo los catalizadores resultan más estables que el HZ-30 (sin metal en la zeolita). Este efecto de “equilibrado” del catalizador no es importante para el 0.5 % de Fe, pero sí para contenidos superiores, de forma que tras un corto periodo inicial de rápida desactivación, el rendimiento de nafta se mantiene constante durante 10 h (Figura 5.8b). Cabe señalar que la disminución inicial de la conversión es consecuencia de la disminución del rendimiento de queroseno (muy bajo en estas condiciones de presión reducida, resultados no mostrados), lo que ratifica que la desactivación afecta selectivamente a las reacciones de formación de olefinas pesadas, y pone de manifiesto que presumiblemente son estas también las precursoras del coque, tras su retención en los canales cristalinos de la zeolita.

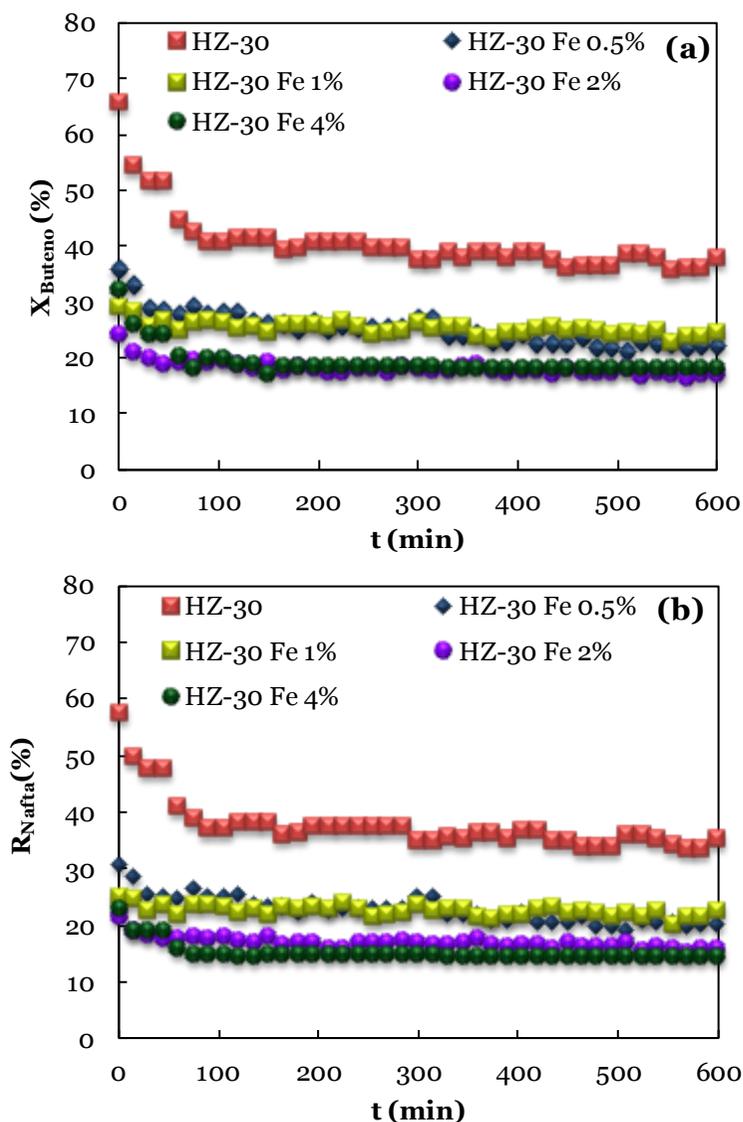


Figura 5.8. Efecto del contenido de Fe de la zeolita HZSM-5 sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a) y del rendimiento de la fracción nafta (b). Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 100 %; W/F_{Bo} , 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

Este aumento de la estabilidad con la incorporación de Fe en la zeolita es una ventaja importante desde el punto de vista del aumento de escala, porque la disminución del rendimiento de nafta podría resolverse con un aumento del tiempo espacial.

La mayor estabilidad del catalizador al incorporar el Fe en la zeolita no puede relacionarse directamente con el contenido de coque depositado en el catalizador (Tabla 5.3) que es casi independiente del contenido de Fe, salvo para el 0.5 %, con el que el contenido es ligeramente mayor (el 2.7 % en lugar del 2.2 % que corresponde al catalizador sin Fe y a los catalizadores con mayor contenido de Fe. Este resultado será presumiblemente consecuencia de efectos contrarios de la incorporación de Fe sobre la deposición de coque. Así, al aumentar el contenido de Fe en la zeolita se ha comprobado que disminuye la acidez total y fuerza ácida de los centros del catalizador (Apartado 3.3.1.2), que son propiedades que favorecen las reacciones de condensación de olefinas a coque. Además, es menor la concentración en el medio de las olefinas de elevado peso molecular (principales precursoras del coque).

Como factor que favorece la formación de coque debemos considerar la actividad deshidrogenante del Fe, que activará las reacciones de deshidrogenación de los compuestos cíclicos producto de la condensación de olefinas, favoreciendo la formación de aromáticos que condensarán a coque.

Tabla 5.3. Efecto del contenido de Fe en la zeolita HZSM-5 sobre el contenido de coque depositado en el catalizador en los experimentos de la Figura 5.8.

Fe (%)	0	0.5	1	2	4
C _c (%)	2.2	2.7	2.2	2.2	2.1

Kresnawahjuesa y cols. (2002) comprobaron en la oligomerización de propileno y 1-buteno que los centros ácidos

Brønsted asociados a la estructura de Fe (H-[Fe]-ZSM-5) son menos activos para la oligomerización de olefinas, pero también para las indeseables reacciones de transferencia de hidrógeno, lo que atenúa la formación de coque. Este efecto ha sido corroborado por Burcher y cols. (2015) y Li y cols. (2015) en el craqueo catalítico de 1-buteno.

También es notable el efecto de la estabilización de la zeolita con la incorporación de Fe, en los experimentos a 40 bar (Figura 5.9). Se observa que en las primeras 7 h la conversión disminuye con el tiempo (Figura 5.9a) también para los catalizadores con Fe, para mantenerse posteriormente en valores constantes hasta las 20 h del final del experimento. Esta disminución de la conversión es consecuencia de la disminución del rendimiento de las fracciones de queroseno (Figura 5.9b) y de gasoil (Figura 5.9c), porque el rendimiento de nafta es casi constante desde tiempo cero.

Este resultado ratifica que la desactivación afecta selectivamente a la formación de las olefinas pesadas del queroseno y del gasoil, y que conduce a un estado de pseudoestabilidad del catalizador. Por lo tanto, la incorporación de Fe ha estabilizado la zeolita, manteniendo constante la actividad para la formación de olefinas de la fracción de nafta, cuyo rendimiento se mantiene constante en las 20 h de reacción con los catalizadores que tienen más del 1 % de Fe en la zeolita.

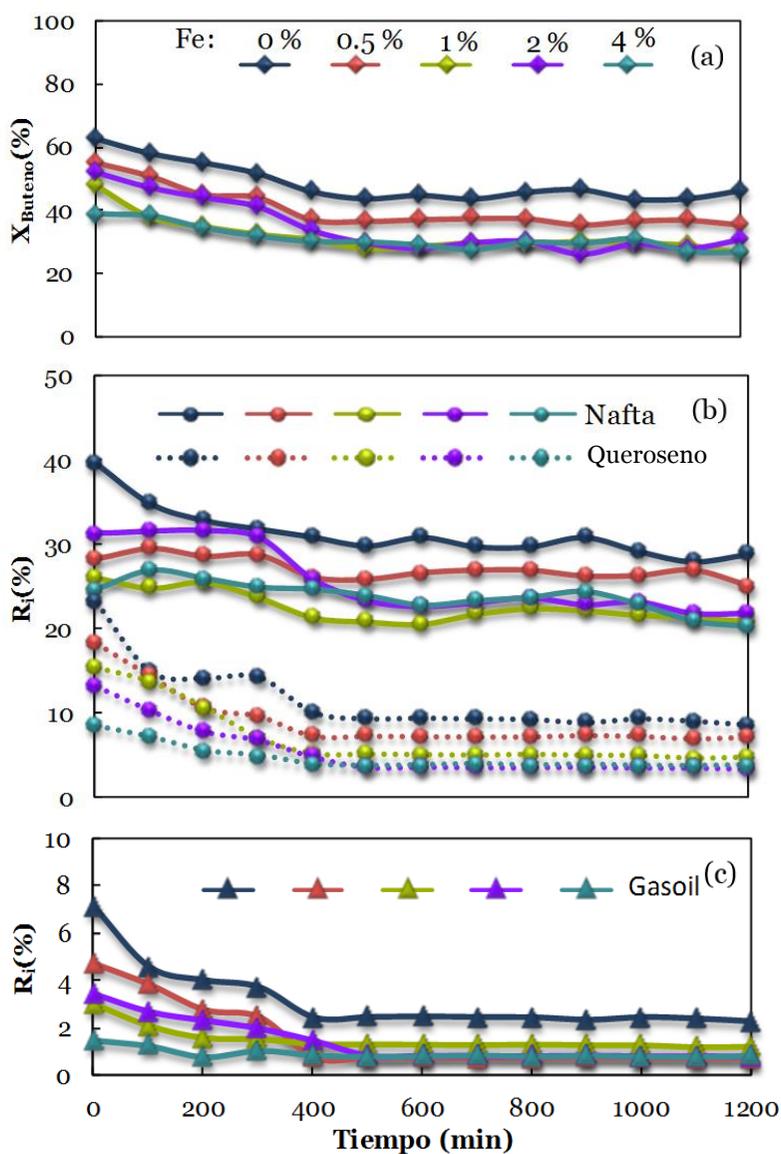


Figura 5.9. Efecto del contenido de Fe en la zeolita HZ-30 sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a), y del rendimiento de las fracciones de nafta y queroseno (b) y de gasoil (c). Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} ; 2 $g_{catalizador} h (mol_{CH_2})^{-1}$.

Los resultados del contenido de coque en los catalizadores con Fe en la zeolita (Tabla 5.4) son contradictorios, al ser mayores que en el catalizador sin Fe y sin una dependencia directa del contenido de Fe. Para interpretar estos resultados habría que considerar los diferentes efectos de la presencia del Fe (actividad deshidrogenante, menor acidez y menor concentración de olefinas pesadas en el medio). Parece que el factor determinante para explicar que el contenido de coque sea mayor que sin Fe, es la actividad deshidrogenante de la zeolita con Fe. Por otro lado, es destacable que los rendimientos de nafta, queroseno y gasoil (estos dos últimos a partir de 7 h) se mantienen constantes con el tiempo a pesar del elevado contenido de coque (como corresponde a los catalizadores de 0.5 y 4 % de Fe), lo que indica que la deposición de coque es un fenómeno muy rápido y/o que el coque solo produce un bloqueo parcial de los centros ácidos del catalizador.

Tabla 5.4. Efecto del contenido de Fe en la zeolita HZSM-5 sobre el contenido de coque depositado en el catalizador en los experimentos de la Figura 5.9.

Fe (%)	0	0.5	1	2	4
C _c (%)	1.1	4.4	2.8	1.8	6.5

5.2.2. Incorporación de Co

5.2.2.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero

La incorporación de Co en la zeolita disminuye la actividad del catalizador, con la consiguiente disminución de la conversión y del rendimiento de nafta, que es importante hasta el 1 %, y moderado para contenidos superiores de Co (Figura 5.10a, correspondiente a resultados a 1.5 bar). La selectividad de queroseno alcanza un máximo para un contenido de Co del 2 %, lo que puede ser un objetivo interesante.

Operando a presiones elevadas (los resultados en la Figura 5.11 corresponden a 40 bar), la adición de Co provoca una disminución progresiva de la conversión (Figura 5.11a), que afecta principalmente al rendimiento de la fracción queroseno, la cual disminuye desde el 19 % hasta el 8 % para el 1 % de Co. En consecuencia, la selectividad de nafta aumenta al aumentar el contenido de Co hasta el 1 % (Figura 5.11b) y se mantiene constante para contenidos superiores, mientras que la selectividad de queroseno se recupera para el 2 % de Co, como consecuencia de que con este catalizador no prospera el avance de la reacción hasta la formación de gasoil (insignificante para el 2 %). En consecuencia, puede ser interesante la incorporación de un 2 % de Co desde el punto de vista de la selectividad de nafta y de queroseno. Con este catalizador es también destacable la reducida formación de propileno y de butanos como subproductos.

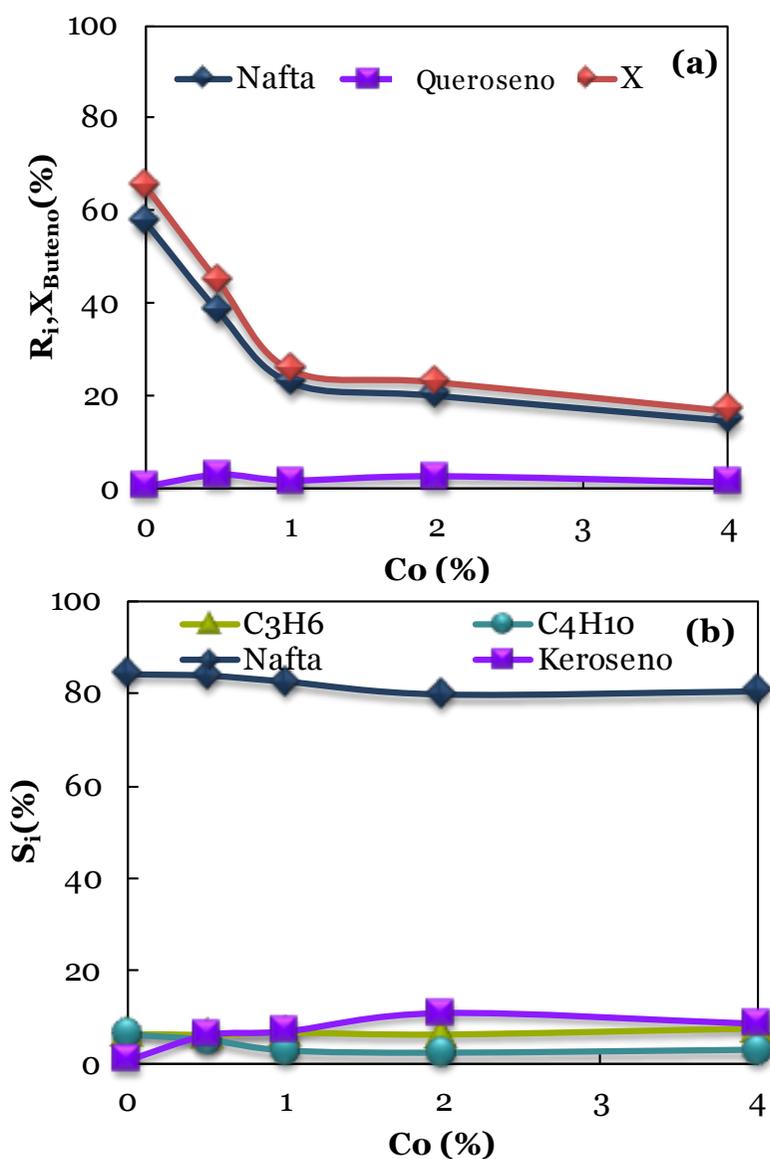


Figura 5.10. Efecto del contenido de Co en la zeolita HZ-30 en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimiento de nafta (a) y en las selectividades de las fracciones de productos (b). Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 100 %; W/F_{Bo} , 6 $g_{\text{catalizador}} h (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

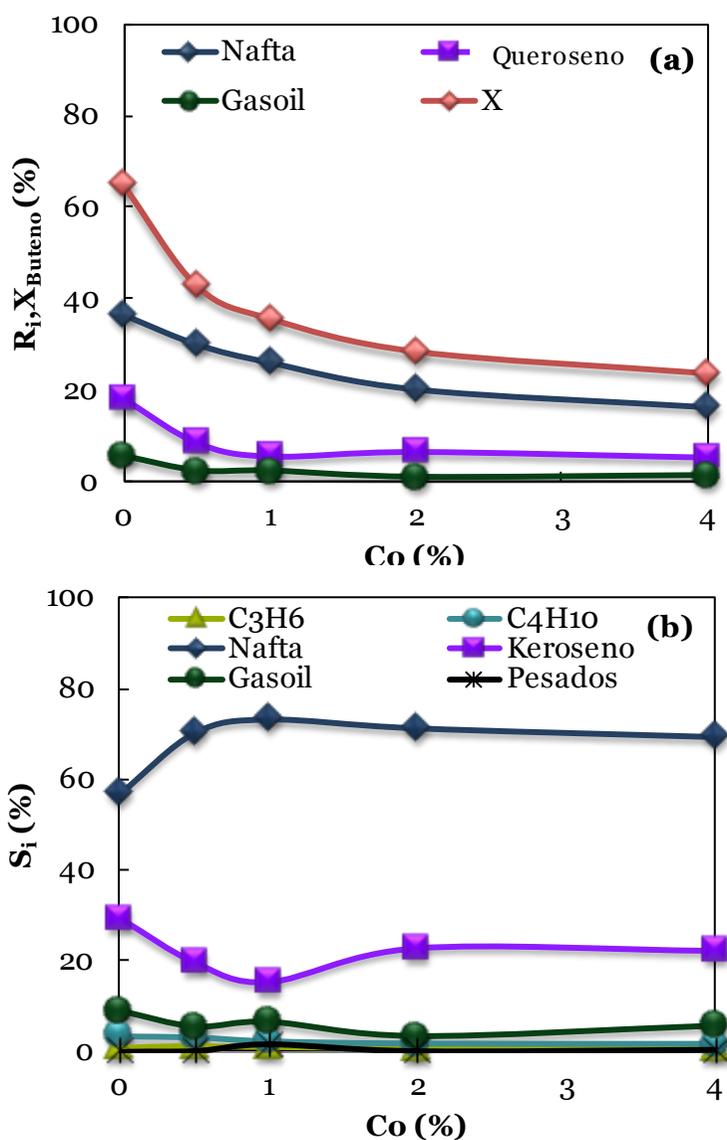


Figura 5.11. Efecto del contenido de Co en la zeolita HZ-30 en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimientos (a) y en las selectividades de las fracciones de productos (b). Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{B0} , 2 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

5.2.2.2. Estabilidad de los catalizadores

En la Figura 5.12 se muestra el efecto del contenido de Co en la zeolita sobre la evolución con el tiempo de la conversión y del rendimiento de la fracción nafta. Los resultados corresponden a 1.5 bar.

El efecto de estabilización del catalizador se observa para un contenido de Co del 1 % y valores superiores, de forma que la conversión disminuye las primeras 3 h, y posteriormente se mantiene constante (Figura 5.12a). La disminución inicial de la conversión es consecuencia de la disminución del pequeño rendimiento de queroseno, mientras que el rendimiento de nafta es casi constante en las 10 h de reacción y completamente constante tras 3 h con los catalizadores con contenidos de Co del 1 % y superior (Figura 5.12b).

El contenido de coque en los catalizadores desactivados (Tabla 5.5) es independiente del contenido de Co en la zeolita, tal como también ha sucedido para los catalizadores con Fe utilizados a 1.5 bar, lo que, al igual que allí, solo puede explicarse por el efecto contrapuesto de los factores que inciden en la formación de coque, en contra la menor acidez del catalizador y la menor concentración de precursores preferentes del coque (olefinas pesadas) con la presencia del Fe, y a favor de la formación de coque la actividad deshidrogenante del metal (en este caso del Co).

Tabla 5.5. Efecto del contenido de Co en la zeolita HZ-30 sobre el contenido de coque depositado en los experimentos de la Figura 5.12.

Co (%)	0	0.5	1	2	4
C _c (%)	2.2	2.3	2.2	2.2	2.0

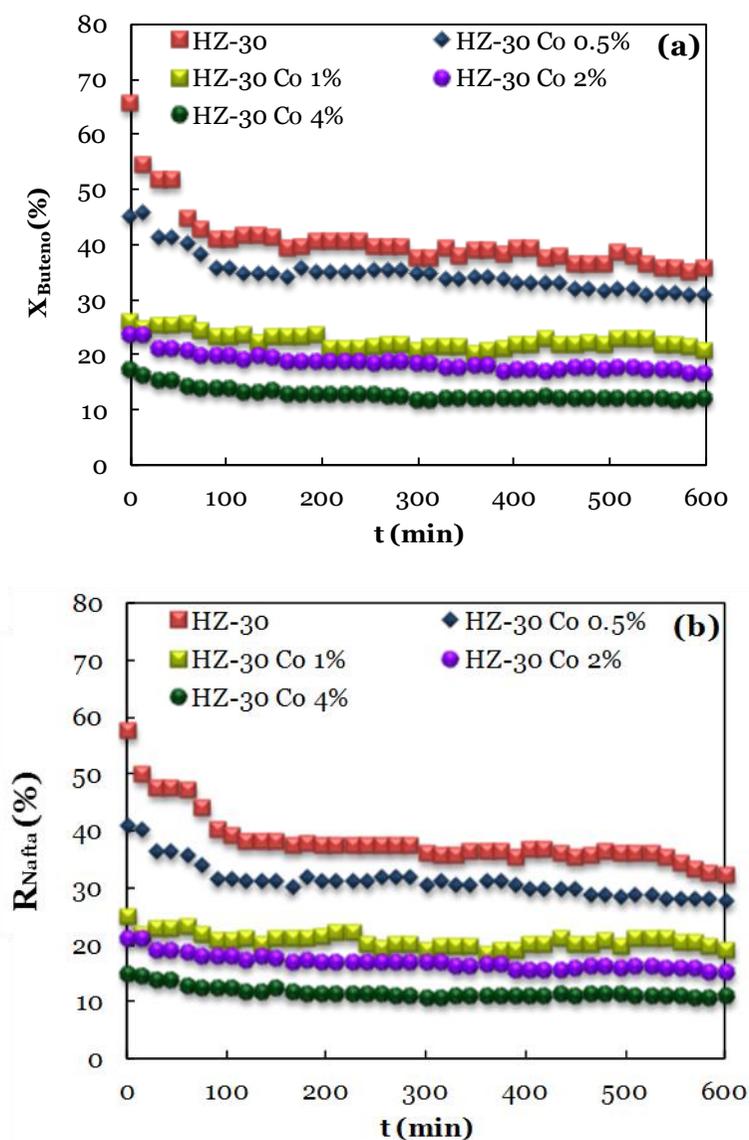


Figura 5.12. Efecto del contenido de Co en la zeolita HZ-30 sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a), y del rendimiento de la fracción de nafta (b). Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{B_0} ; 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

En las reacciones a 40 bar, al igual que para el Fe, la incorporación de Co en la zeolita es eficaz para mantener estable en las 20 h de reacción la actividad del catalizador para la producción de nafta (Figura 5.13b), e igualmente, tiene más importancia en la disminución inicial de la conversión (en las primeras 7 h, Figura 5.13a), la disminución de los rendimientos de queroseno (Figura 5.13b) y de gasoil (Figura 5.13c) que la disminución del rendimiento de nafta, que es menos afectado.

El efecto de la incorporación de Co en la zeolita en la deposición de coque es pequeño (Tabla 5.6), con valores en el intervalo 1.5-1.8 %. El aumento sobre el contenido para el catalizador sin Co (1.1 %) puede atribuirse a la capacidad deshidrogenante del Co, la cual será limitada a 40 bar. Cabe señalar que estos contenidos de coque son notablemente menores que los obtenidos para los catalizadores con Fe también a 40 bar (Tabla 5.2), lo que indica que el Co tiene menos actividad deshidrogenante en las condiciones de reacción.

Tabla 5.6. Efecto del contenido de Co en la zeolita HZ-30 sobre el contenido de coque depositado en los experimentos de la Figura 5.13.

Co (%)	0	0.5	1	2	4
C _c (%)	1.1	1.8	1.5	1.6	1.6

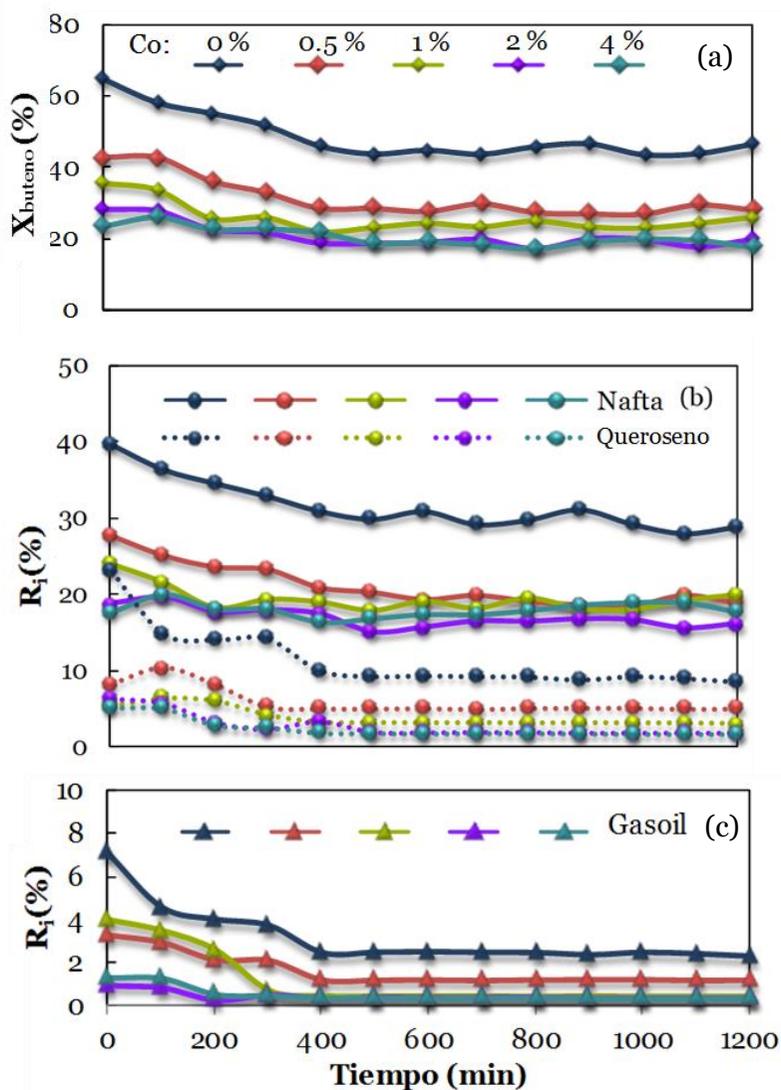


Figura 5.13. Efecto del contenido de Co en la zeolita HZ-30 sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a), y del rendimiento de las fracciones de nafta y Queroseno (b) y de gasoil (c). Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{B_0} ; 2 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

5.2.3. Incorporación de Ni

5.2.3.1. Conversión y distribución de productos a tiempo cero

Al igual que ocurre con los catalizadores con Fe y Co en la zeolita, la incorporación de Ni supone una disminución de la actividad del catalizador, como se muestra en la Figura 5.14 correspondiente a 1.5 bar.

En la Figura 5.14a se puede observar que la conversión de butenos, y el rendimiento de la fracción nafta (fracción mayoritaria de productos), disminuye notablemente hasta el 1 % de Ni, mientras que el rendimiento de la fracción queroseno se mantiene en valores reducidos.

Como consecuencia de la disminución de las diferentes fracciones de productos, la selectividad de la fracción nafta (Figura 5.14b) disminuye ligeramente hasta el 2 % de Ni, situación en la que la selectividad de la fracción queroseno pasa por un máximo poco pronunciado, al que contribuye la baja selectividad de propileno y de butanos.

Cuando se opera a 40 bar, el aumento del contenido de Ni en la zeolita da lugar a una disminución de la conversión (Figura 5.15a), siendo más acusada la disminución del rendimiento de gasoil (que se hace casi nulo para un contenido de Ni del 1 %) y de queroseno que el de nafta. Como consecuencia, la selectividad de nafta pasa por un máximo del 75 % para un 2 % de Ni (Figura 5.15b), con una reducida selectividad de propileno y de butanos. En estas condiciones, la selectividad de queroseno tiene un valor mínimo.

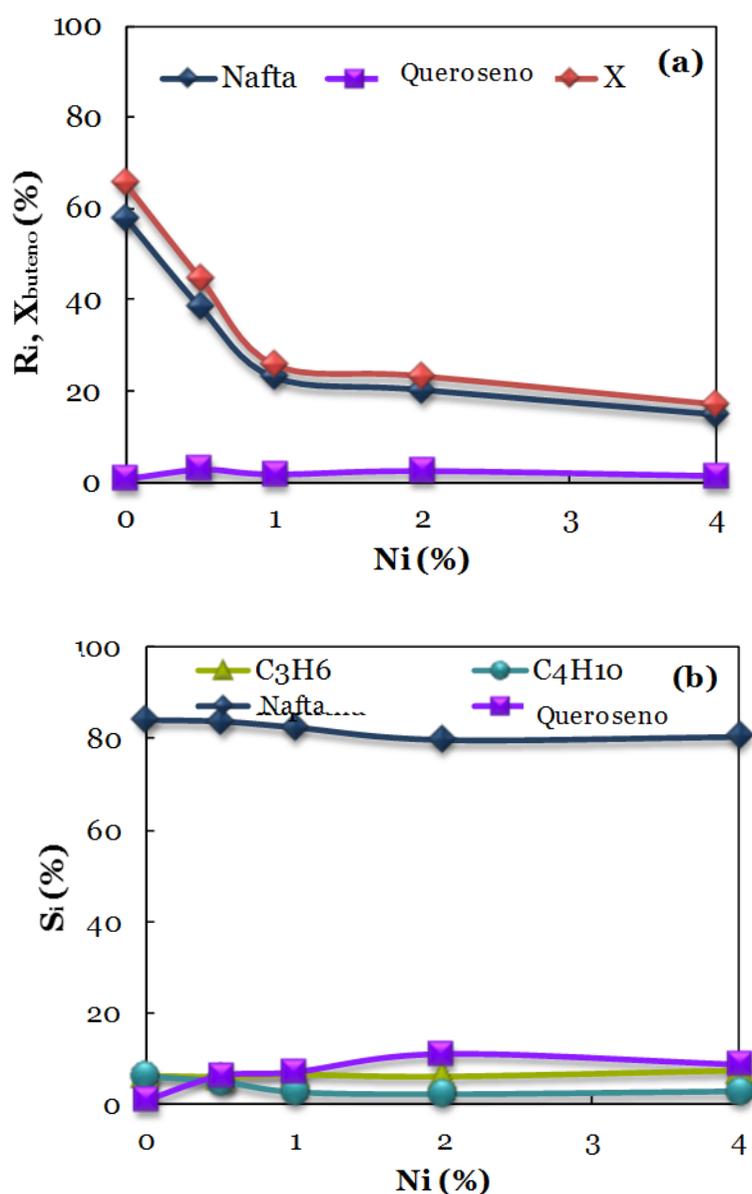


Figura 5.14. Efecto del contenido de Ni en la zeolita HZ-30 en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimiento de nafta (a) y en las selectividades de las fracciones de productos (b). Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 100 %; W/F_{B_0} , 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

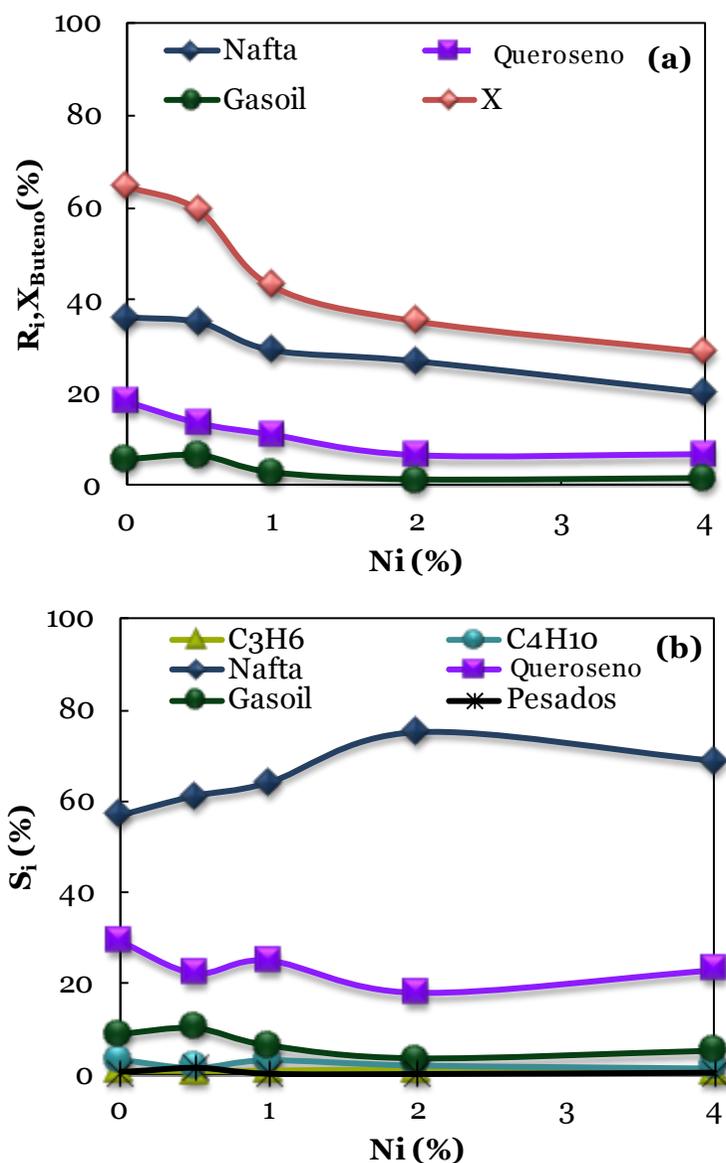


Figura 5.15. Efecto del contenido de Ni en la zeolita HZ-30 en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimientos (a) y en las selectividades de las fracciones de productos (b). Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 $g_{\text{catalizador}} h (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

5.2.3.2. Estabilidad de los catalizadores

En la Figura 5.16 se observa el notable efecto de la incorporación de Ni de disminución de la actividad, pero también de aumento de la estabilidad del catalizador, a 1.5 bar. En la Figura 5.16a, la disminución de la conversión con el tiempo es menos acusada con la incorporación de un 0.5 % de Ni, pero aún menos para el 2 %, en cuyo caso, la conversión se mantiene prácticamente constante en las 10 h de reacción. Para este catalizador es también constante el rendimiento de nafta y mayor que para los catalizadores con otros contenidos de Ni (Figura 5.16b), que también son estables. Cabe señalar que la atenuación de la desactivación incorporando Ni con 1 y 2 % es mayor que con Fe (Figura 5.8) y notablemente mayor que con Co (Figura 5.12).

El mayor contenido de coque para los catalizadores con Ni en la zeolita (Tabla 5.7), parece indicar que la deposición de coque tiene lugar a tiempos de reacción muy pequeños, y que incluso contribuye a la estabilización del catalizador, presumiblemente por el bloqueo de los centros de mayor fuerza ácida (responsables de la formación de coque) y también por la menor actividad del catalizador para la formación de oligómeros pesados. Por otro lado, el mayor contenido de coque por la presencia de Ni en la zeolita puede asociarse con la capacidad deshidrogenante del Ni. Como se ha comentado para los otros metales, cabe interpretar el diferente contenido de coque para los catalizadores con diferente contenido de Ni, por el efecto contrapuesto sobre la deposición de coque de la capacidad deshidrogenante del metal, acidez y concentración de oligómeros pesados en el medio de reacción, condiciones dependientes del contenido de metal.

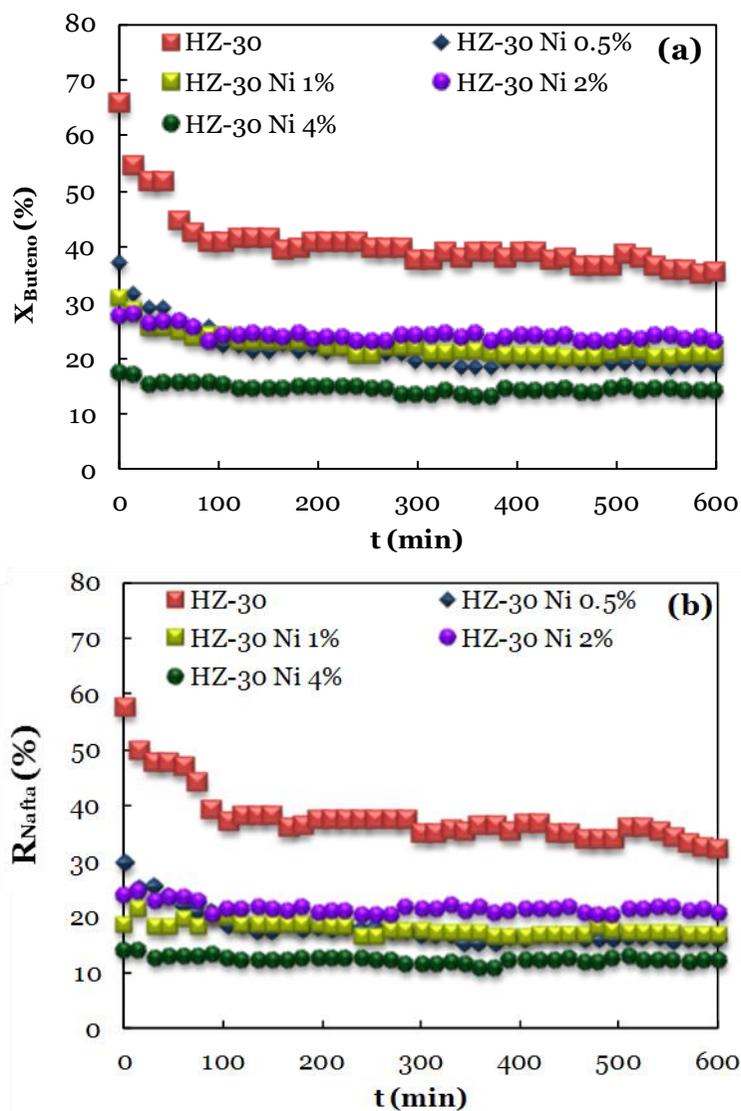


Figura 5.16. Efecto del contenido de Ni de la zeolita HZSM-5 sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a) y del rendimiento de la fracción nafta (b). Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 100 %; W/F_{Bo} , 6 $\text{g}_{\text{catalizador}} \text{h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

Tabla 5.7. Efecto del contenido de Ni en la zeolita HZ-30 sobre el contenido de coque depositado en los experimentos de la Figura 5.16.

Ni (%)	0	0.5	1	2	4
C _c (%)	2.2	3.1	3.3	3.2	2.7

El efecto del contenido de Ni sobre la estabilidad de los catalizadores a 40 bar se muestra en la Figura 5.17. En la Figura 5.17a se puede observar que para todos los catalizadores la conversión disminuye con el tiempo en las primeras 7 h de reacción, para luego mantenerse constante. Esta desactivación de los catalizadores afecta a los rendimientos de queroseno (Figura 5.17b) y de gasoil (Figura 5.17c), pero para los catalizadores con contenido de 1 % de Ni o superior, el rendimiento de nafta se mantiene constante durante las 20 h de reacción.

El contenido en coque de los catalizadores transcurridas 20 h de reacción se recoge en la Tabla 5.8. Se observa que la capacidad deshidrogenante del Ni favorece la formación de coque, pero para los catalizadores de Ni la deposición de coque puede relacionarse con el contenido de olefinas pesadas (de la fracción de gasoil), que serán presumiblemente las principales precursoras del coque.

Tabla 5.8. Efecto del contenido de Ni en la zeolita HZ-30 sobre el contenido de coque depositado en los experimentos de la Figura 5.17.

Ni (%)	0	0.5	1	2	4
C _c (%)	1.2	5.6	2.6	2.4	1.1

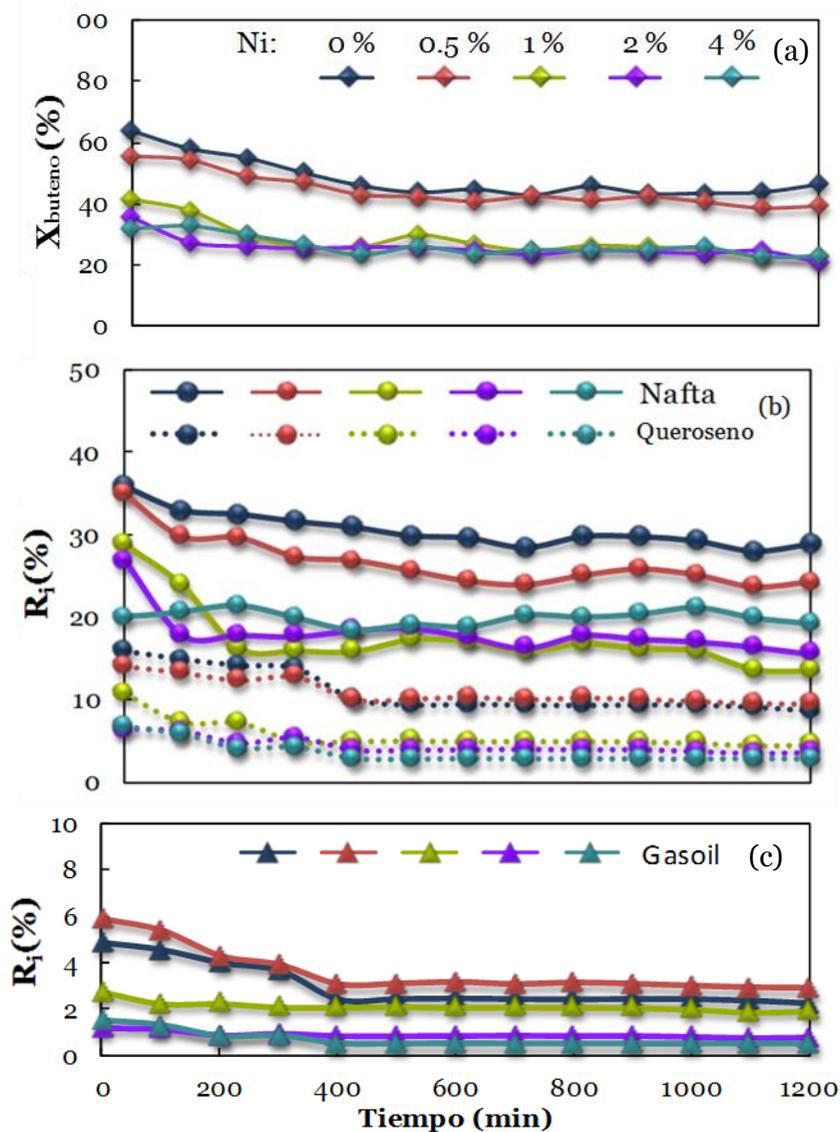


Figura 5.17. Efecto del contenido de Ni en la zeolita HZ-30 sobre la evolución con el tiempo de la conversión de butenos (a), y del rendimiento de las fracciones de nafta y queroseno (b) y de gasoil (c). Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{B_0} ; 2 $g_{\text{catalizador}} h (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

5.2.4. Propiedades de los combustibles

Como se ha comprobado en los apartados anteriores, la incorporación de metales a la zeolita no resuelve las limitaciones del catalizador para la producción de olefinas de elevado peso molecular, atribuibles a la severidad de la selectividad de forma de la zeolita HZSM-5, sino que intensifica estas limitaciones, lo que aumenta la selectividad de nafta y de queroseno (en algunas condiciones). Estos efectos se observan en la Figura 5.18 en la que se muestra la conversión a tiempo cero y la selectividad de las fracciones de productos, a 1.5 bar y 275 °C, para los catalizadores de zeolita HZ-30 sin modificar y modificada con el 2 % de los diferentes metales.

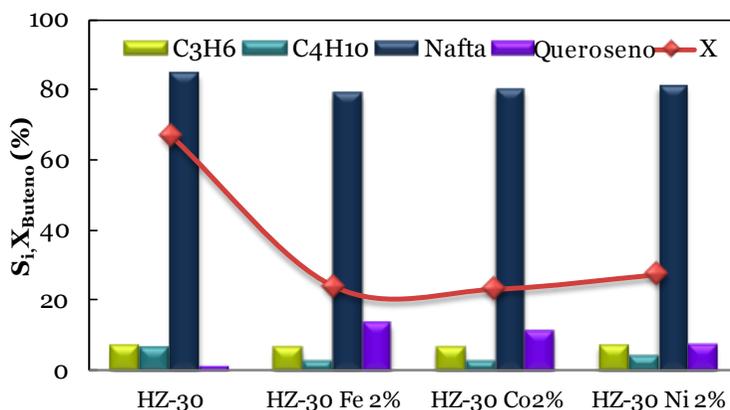


Figura 5.18. Comparación de la conversión de butenos y de la selectividad de las fracciones de productos a tiempo cero, para los catalizadores sin metal y con diferentes metales (2%) en la zeolita. Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 100 %; W/F_{Bo} , 6 $g_{cath} (mol_{CH_2})^{-1}$.

En un marco general de resultados esperanzadores para la realización del proceso a presión casi atmosférica, para la producción de nafta, se puede observar la capacidad del catalizador HZ-30 Fe 2 % para obtener una notable selectividad de queroseno (del 13 %), con una selectividad muy reducida (del 2 %) de butanos.

Sin embargo, la incorporación de metales, en particular de Fe y aún más de Ni, con un contenido de 1 y 2 %, resulta eficaz para mejorar la estabilidad del catalizador, así como disminuir la formación de gases como subproductos, en particular de butanos, que es suprimida por debajo de 275 °C cuando el catalizador se ha desactivado y adquirido el estado de pseudoestabilidad.

Además, la incorporación de metales en el catalizador incide en la volatilidad e índice de octano de los productos. La Figura 5.19 recoge, a modo de ejemplo, las curvas de destilación de los combustibles obtenidos con los catalizadores modificados con Fe operando a 40 bar. Se observa que la presencia de Fe en la zeolita da lugar a una modificación de la temperatura final de ebullición de los productos obtenidos, tanto en la primera hora de reacción (Figura 5.19a) como al cabo de 20 h (Figura 5.19b). La adición de una pequeña cantidad de Fe (<0.5 %) genera una fracción de combustibles más pesada, pero para contenidos superiores de Fe, tanto inicialmente como tras 20 h de reacción, los combustibles obtenidos son más ligeros. Esto es más notable en los resultados a 20 h (Figura 5.19b).

Los resultados con los catalizadores modificados con Co y Ni muestran la misma tendencia que los modificados con Fe, por lo que se puede afirmar que la adición de metales a la zeolita HZSM-5 implica una producción de combustibles con un mayor contenido de fracciones ligeras (nafta y queroseno), en detrimento de la producción de gasoil. Además, se ha determinado también un aumento en índice de octano del producto con la incorporación de

metales. Así, los combustibles obtenidos con los catalizadores modificados con Fe muestran un número de octano entre 105 y 100 (disminuyendo al aumentar el contenido de Fe). El índice de octano para los catalizadores con Co es menor, en el intervalo entre 98 y 90, disminuyendo al aumentar el contenido de metal. Lo mismo sucede con el contenido de Ni, en el intervalo entre 98 y 95.

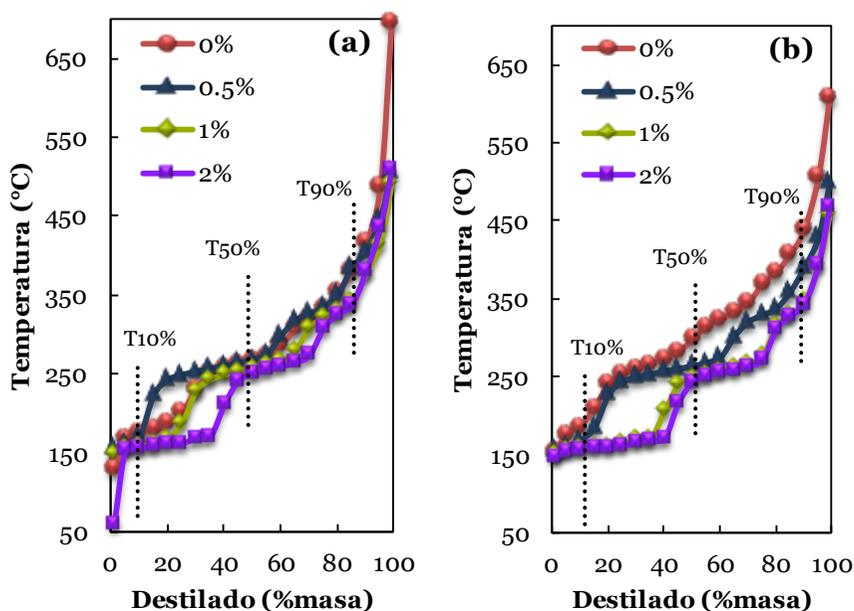


Figura 5.19. Efecto del contenido de Fe en la zeolita sobre la curva de destilación de los productos, al cabo de 1 h (a) y 20 h (b) de reacción. Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 $g_{catalizador} h (mol_{CH_2})^{-1}$.

5.2.5. Relación del comportamiento y propiedades de los catalizadores

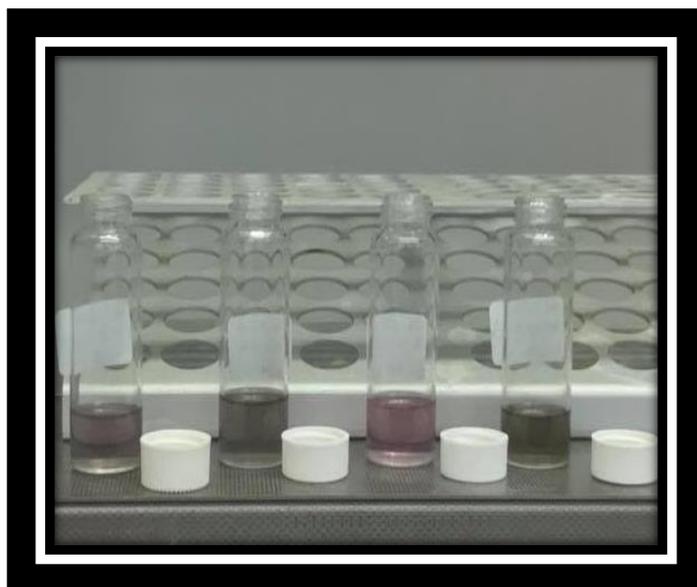
Relacionando los resultados de los apartados anteriores con las propiedades de los catalizadores, descritas en el Capítulo 3, la menor conversión y el menor avance de la reacción hacia la formación de olefinas pesadas, al incorporar metales en la zeolita, puede atribuirse a dos efectos sinérgicos como son, la disminución del volumen de microporos (y consiguiente de la superficie específica) y la disminución de la acidez, fenómenos observados con la incorporación de Fe, Ni y Co, sin grandes diferencias y con la tendencia general de ser más notables al aumentar el contenido de metal.

Ambos fenómenos, de los cuales la disminución de la acidez es presumiblemente consecuencia del otro fenómeno, que es el bloqueo parcial de las bocas de los microporos de la zeolita por las cristalitas de metal, atenúan el avance de oligomerización de las olefinas, condicionado por limitaciones difusionales y por la menor densidad de centros ácidos. Al necesitarse centros relativamente fuertes para la oligomerización, el bloqueo de las bocas de los poros tendrá una gran incidencia, dado que es en estas posiciones (y en general en el exterior de los cristales) donde están ubicados los centros con mayor fuerza ácida de la zeolita HZSM-5 (centros Brönsted).

Ahora bien, la incorporación de metales tiene también un notable efecto de aumento de la estabilidad del catalizador, lo que puede relacionarse con la menor generación de olefinas pesadas, con mayor capacidad para generar coque por condensación. Además, las mayores limitaciones difusionales restringirán estas reacciones de condensación, que también estarán limitadas por la menor presencia de centros ácidos, en particular en las bocas de los poros, en las que es más efectivo el efecto desactivante del coque.

Los resultados del efecto de la incorporación de metales son coherentes con el efecto antes comentado de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5, con la diferencia que con esta relación únicamente se actúa sobre la acidez (el efecto sobre la estructura porosa es pequeño), y con la incorporación de metal también se modifica significativamente la estructura porosa, al bloquear parcialmente los microporos. Estos efectos atenúan las reacciones secundarias de craqueo y de transferencia de hidrógeno, que requieren de centros ácidos fuertes y de fácil acceso a los microporos de los intermedios de reacción, lo que da lugar a un menor rendimiento de subproductos, como el propileno y los butanos (insignificantes por debajo de 275 °C y cuando el catalizador ha adquirido un estado de pseudoestabilidad). En consecuencia, con la incorporación de entre 1 y 2 % de metales, aumenta la selectividad de las fracciones de nafta y queroseno.

Llegado a este punto de la investigación, se ha considerado que estos resultados con catalizadores con metales soportados tienen un notable interés industrial, dada su estabilidad, y merecen la realización de estudios posteriores para dar una explicación más detallada del papel del metal y de la selección del catalizador y condiciones de operación óptimas. Los estudios sobre la desactivación y regenerabilidad, y de modelado cinético, se han realizado en los Capítulos 6 y 7 con el catalizador HZ-30 (sin incorporar metales), porque es el más activo, da lugar a un intervalo muy amplio de productos y se desactiva más rápidamente, lo que facilita la comprensión de la desactivación por coque y la propuesta de una cinética de desactivación, y además requiere experimentos de menor duración para el modelado cinético.



Capítulo VI

Desactivación y regenerabilidad de los catalizadores

6. DESACTIVACIÓN Y REGENERABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

En este capítulo se ha estudiado el deterioro de las propiedades físicas y de la acidez de los catalizadores, y se ha realizado la caracterización del coque. En base a los resultados, se ha explicado el efecto de las condiciones de reacción y de las propiedades del catalizador en la evolución con el tiempo de los índices de reacción, relacionando estos resultados con el origen de la desactivación (la deposición de coque) y su evolución. Además, se han llevado a cabo ciclos de reacción/regeneración para determinar la regenerabilidad de los catalizadores y las condiciones adecuadas para su completa regeneración, aspectos clave para la viabilidad del proceso. Los resultados que se muestran corresponden los catalizadores preparados con zeolitas HZSM-5 con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. En los Anexos E y F se han resumido los resultados más relevantes de la desactivación y regenerabilidad de los catalizadores preparados con zeolitas en las que se han incorporado metales.

6.1. DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

Se estudia el efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita y de las condiciones de reacción. Las propiedades de los catalizadores desactivados se han determinado mediante las técnicas descritas en el Apartado 2.3.

6.1.1. Propiedades físicas

6.1.1.1. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita

En la Tabla 6.1 se comparan las propiedades texturales de los catalizadores frescos y utilizados a 1.5 y 40 bar. Se observa que para las diferentes condiciones se produce el bloqueo total de los

microporos de los catalizadores HZ-30 y HZ-80, y el bloqueo casi total para el catalizador HZ-280, que afecta también a los mesoporos de los tres catalizadores, y que tiene como consecuencia una notable disminución de la superficie específica BET. Este grado de bloqueo de los catalizadores de zeolita HZSM-5 no es habitual en las reacciones de conversión de hidrocarburos y oxigenados, e incluso tampoco en la conversión de poliolefinas, y debe relacionarse con la presencia de oligómeros en las diferentes ubicaciones de la partícula de catalizador (interior y bocas de acceso a los microporos de la zeolita y mesoporos de la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La actividad remanente del catalizador indica que en las condiciones de reacción los oligómeros tendrán un cierto nivel de movilidad, que facilitará el acceso del 1-buteno a los centros ácidos. Sin embargo, en las condiciones de medida de las propiedades estructurales ($-175\text{ }^\circ\text{C}$) los oligómeros bloquean el acceso de N_2 , dando medidas aparentes de bloqueo de los poros.

Comparando los resultados de la acidez en la Tabla 6.1 para los diferentes catalizadores, se observa que la acidez inicial, y por consiguiente la actividad de la zeolita (que aumenta al disminuir la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), influye en el deterioro de las propiedades del catalizador, siendo el bloqueo de la estructura porosa mayor al aumentar la actividad y capacidad de formación y condensación de oligómeros, la cual se ha estudiado en el Apartado 5.1.2. El mismo efecto de favorecer el bloqueo de los poros se observa al aumentar la presión, porque igualmente se favorece el avance de la oligomerización, con formación de compuestos de mayor peso molecular (Apartado 4.3.2).

En el Anexo E.1 se muestran resultados del deterioro de las propiedades físicas de los catalizadores preparados con zeolitas modificadas con la incorporación de metales. Los resultados ratifican el bloqueo de los microporos y el bloqueo parcial de los mesoporos de la matriz del catalizador. Este bloqueo es tan

importante que no permite diferenciar el efecto del tipo de metal, si bien resultan más bloqueados los mesoporos cuando la reacción se realiza a 40 bar.

Tabla 6.1. Propiedades físicas de los catalizadores utilizados a 1.5 y 40 bar. Condiciones de operación: 1.5 bar (275 °C; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 6 g catalizador h (mol CH₂)⁻¹); 40 bar (250 °C; y_B , 70 %; W/F_{Bo} = 2g catalizador h (mol CH₂)⁻¹).

Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Estado	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
30	Fresco	266	124	0.38	0.054
30	Usado 1.5 bar	73	0	0.22	0
30	Usado 40 bar	37	0	0.15	0
80	Fresco	294	135	0.37	0.059
80	Usado 1.5 bar	91	0	0.27	0
80	Usado 40 bar	50	0	0.16	0
280	Fresco	278	103	0.36	0.045
280	Usado 1.5 bar	100	6	0.27	0.003
280	Usado 40 bar	66	0	0.22	0

6.1.1.2. Efecto de las condiciones de reacción

En la Figura 6.1 se muestra el efecto de la temperatura de reacción en la superficie específica BET del catalizador HZ-30 utilizado a 30 y 40 bar. Las propiedades del catalizador utilizado a 125 °C son similares a las del catalizador fresco, porque en estas condiciones el avance de la reacción y la deposición de coque son insignificantes. A temperaturas superiores se observa un importante deterioro de la estructura porosa, por el bloqueo de microporos y mesoporos, y este bloqueo es ligeramente mayor a 30 bar que a

40 bar en el intervalo 200-250 °C. El ligero máximo con la temperatura puede relacionarse con los efectos contrapuestos del aumento de la temperatura, de favorecer las reacciones de oligomerización, pero también de favorecer la volatilización de los productos de estas reacciones. Puede darse la misma explicación para justificar el mayor bloqueo de los poros a 30 bar.

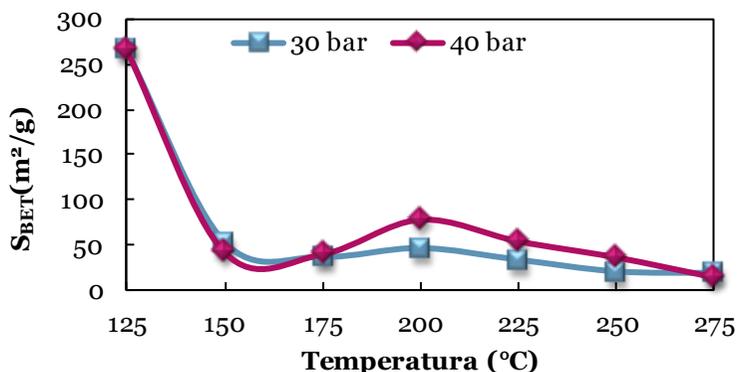


Figura 6.1. Efecto de la temperatura en la superficie BET del catalizador HZ-30 desactivado a 30 y 40 bar. Condiciones de operación: y_B , 70%; 2 gcat h (mol CH₂)⁻¹.

El efecto del tiempo espacial (Figura 6.2) indica la presencia de un ligero máximo en la superficie específica remanente del catalizador desactivado. Este máximo es consecuencia de que al aumentar el tiempo espacial se favorece (con este catalizador de elevada acidez) el craqueo de los oligómeros en la región del reactor próxima a la salida de productos.

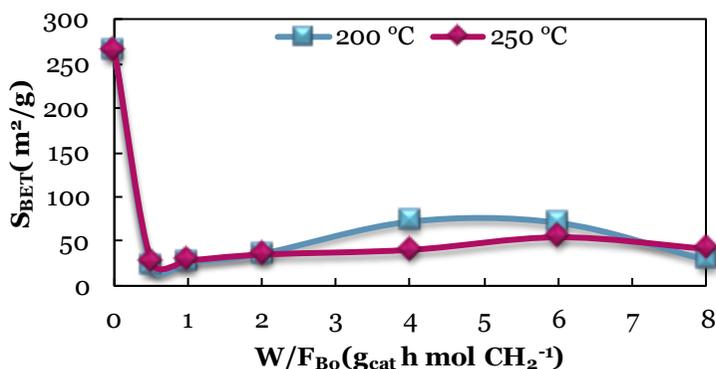


Figura 6.2. Efecto del tiempo espacial en la superficie BET del catalizador HZ-30 desactivado a 200 y 250 °C. Condiciones de operación: 40 bar; y_B , 70 %.

6.1.2. Acidez

6.1.2.1. Efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita

Al comparar las curvas de TPD de NH₃ (Figura 6.3) para los catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente relación SiO₂/Al₂O₃ utilizados a 1.5 bar, se observa que los tres catalizadores han perdido gran parte de su acidez, desapareciendo completamente los centros ácidos fuertes (pico a mayor temperatura) de los catalizadores HZ-30 y HZ-80, que son relacionados con los centros Brönsted presentes en el interior de los microporos de la zeolita. También ha disminuido la acidez correspondiente a los centros de fuerza moderada y débil (amplia banda a menor temperatura), presentes en la zeolita y en la matriz de γ -Al₂O₃ (centros débiles) En el catalizador HZ-280 desactivado, cuya zeolita apenas tiene centros fuertemente ácidos, la acidez total remanente es muy pequeña.

Atendiendo a estos resultados, es evidente que los centros ácidos han sido mayoritariamente bloqueados en la reacción, pero el efecto del bloqueo en la acidez es menor que el antes explicado para la superficie de microporos (que era total, Tabla 6.1). Esta diferencia

puede explicarse porque en la medida de la acidez la difusión del NH_3 a $150\text{ }^\circ\text{C}$ será previsiblemente mayor que la del N_2 a $-175\text{ }^\circ\text{C}$, debido al diferente estado y movilidad de las moléculas de adsorbente en los microporos. En este sentido, la medida de la acidez (a temperatura más próxima a la de la reacción) representará mejor la realidad del bloqueo de los microporos. También representa mejor la realidad de la desactivación del catalizador, que en el caso de los catalizadores HZ-30 y HZ-80 tienen una actividad remanente, al mantener centros ácidos accesibles (si bien solo de fuerza ácida moderada y débil).

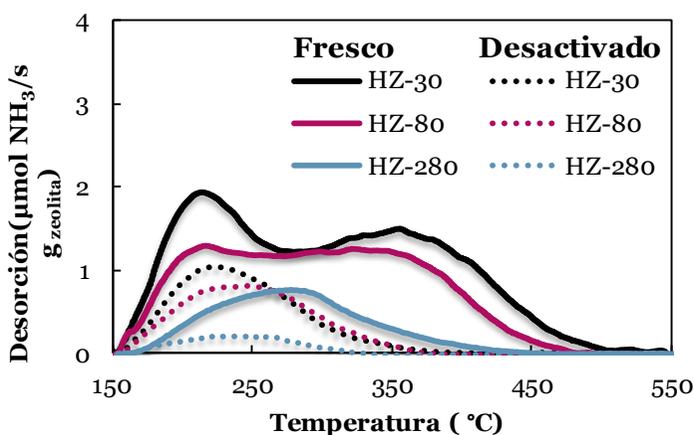


Figura 6.3. Comparación de las curvas de TPD de NH_3 de los catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, frescos y desactivados. Condiciones de operación: $275\text{ }^\circ\text{C}$; 1.5 bar ; $y_B, 70$; $W/F_{\text{Bo}} = 6\text{ g}_{\text{catalizador}}\text{ h}(\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

Por otro lado, cabe señalar que los resultados para los catalizadores desactivados a presión elevada son cualitativamente similares (resultados no mostrados), pero el deterioro de la acidez es ligeramente menor que el mostrado a 1.5 bar , lo que se asocia (como se ha comentado) a la menor concentración de volátiles precursores del coque.

En el Anexo E.2 se muestran resultados del deterioro de la acidez de los catalizadores preparados con zeolitas modificadas con la incorporación de metales. La tendencia es la misma que para el catalizador HZ-30 (sin metal), siendo más afectados los centros ácidos fuertes.

6.1.2.2. Efecto de las condiciones de reacción

En la Figura 6.4 se muestra el efecto de la presión en las curvas de TPD de NH_3 del catalizador HZ-30 desactivado. Se puede observar que, como se ha dicho anteriormente para el bloqueo de los poros para 20 y 30 bar, la acidez se ve menos afectada que a 1.5 atm, y que el segundo pico de la señal de NH_3 (correspondiente a los centros de acidez más fuerte) disminuye en mayor medida que la de centros moderados y débiles, como consecuencia de que mayoritariamente están en el interior de los microporos de la zeolita, los cuales son bloqueados por los oligómeros.

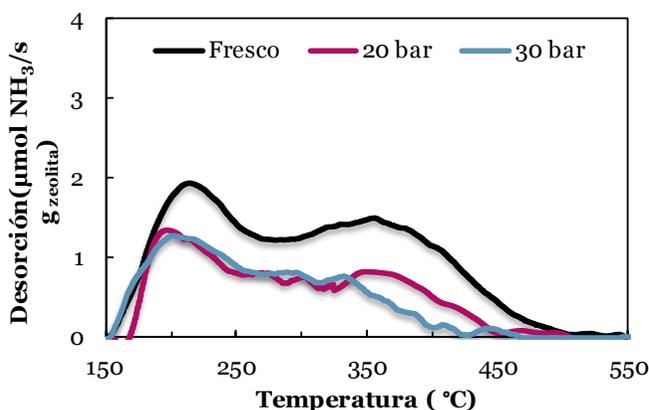


Figura 6.4. Efecto de la presión sobre las curvas de TPD de NH_3 del catalizador HZ-30 desactivado. Condiciones de operación: 275 $^\circ\text{C}$; y_B , 70; W/F_{Bo} , 2 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h}(\text{mol CH}_2)^{-1}$.

El tiempo espacial tiene un efecto relativamente pequeño en las curvas TPD de NH_3 del catalizador (resultados no mostrados), que para todos los valores muestra un deterioro similar de la acidez, que afecta en mayor medida a los centros fuertemente ácidos.

6.2. CONTENIDO Y COMPOSICIÓN DEL COQUE

El contenido y naturaleza del coque se han determinado mediante las técnicas descritas en el Apartado 2.3.4 (análisis TPO, TPD de N₂, FTIR-TPO, extracción del coque soluble en clorometano y posterior análisis por GC×GC/MS).

6.2.1. Diferentes fracciones de coque

6.2.1.1. Metodología del análisis TG-TPO

El procedimiento para la identificación de las diferentes fracciones de coque ha sido la deconvolución de las curvas de oxidación a temperatura programada (TPO), mediante el ajuste de los resultados a una ecuación cinética. El análisis TPO es ampliamente utilizado para distinguir fracciones del coque con diferente ubicación en el catalizador y/o con diferente composición (Ibáñez y cols., 2012, 2017; Cordero-Lanzac y cols., 2017; Sánchez-Contador y cols., 2019). Así una menor temperatura de combustión es característica de una ubicación del coque en el exterior de las partículas de catalizador o en la matriz mesoporosa (en el caso de catalizadores que como los estudiados aquí tienen una estructura porosa jerarquizada), situaciones que facilitan la combustión del coque.

El pico correspondiente a la combustión de esta fracción de coque externo (coque I) es desplazado a menor temperatura cuando el coque es poco condensado y tiene una elevada relación H/C (Bauer y Karge, 2006), y este desplazamiento es más pronunciado en catalizadores metálicos soportados o bifuncionales, en los que el coque depositado sobre el metal quema a baja temperatura, al estar catalizada su combustión. El coque depositado en el interior de los canales cristalinos de catalizadores microporosos como la zeolita HZSM-5 (coque II), quema a mayor temperatura, porque su combustión está condicionada por limitaciones difusionales del

oxígeno y por el mal contacto de este oxígeno con las estructuras de coque, en particular cuando son condensadas y están bloqueando los microporos. Además, este coque II es más condensado que el coque I, porque al estar depositado sobre centros ácidos, estos catalizan su condensación hacia estructuras mayores y más ordenadas (Guisnet y Magnoux, 2001; Guisnet y cols., 2009). Esta condensación es favorecida en estructuras porosas con cajas en las intersecciones de los canales cristalinos, que facilitan la retención de los intermedios y de voluminosas moléculas de coque. Igualmente, la combustión de esta fracción de coque II puede estar activada por centros metálicos cuando estos están soportados en los microporos. Por otro lado, puede existir una tercera fracción de coque, con combustión a temperatura intermedia, que corresponde habitualmente a ubicaciones en las que la combustión es solo parcialmente activada, o también puede corresponder parcialmente a coque en el exterior de los cristales de zeolita. Todos estos factores hacen difícil una interpretación diáfana de la naturaleza y ubicación del coque, por lo que los resultados del análisis TPO deben complementarse por otras técnicas de análisis del catalizador desactivado.

En la Figura 6.5 se muestra una curva de TPO del catalizador HZ-30 desactivado, correspondiente a unas condiciones de operación dadas. Se han diferenciado mediante deconvolución dos picos: el primero corresponde al denominado coque I, que quema a baja temperatura (máximo del pico de combustión ~ 440 °C), y el segundo al coque II, con un máximo del pico de combustión a ~ 530 °C). En catalizadores de zeolita HZSM-5 aglomerada en un matriz mesoporosa, se considera que estos coques están mayoritariamente ubicados en la matriz y exterior de los cristales de zeolita (el coque I), y en el interior de los microporos de la zeolita (el coque II). Comparando estos resultados con los de Coelho y cols. (2013), también en la oligomerización de 1-buteno, pero a 200 °C, y a presión atmosférica, con una reducida presión parcial de 1-buteno y

con solo 21 min de reacción, estos autores determinaron una temperatura similar de combustión del coque II, pero para el coque I la temperatura de combustión es inferior (300 °C) a la observada en la Figura 6.5. Esta diferencia se explica por la mayor severidad del barrido de las muestras previo a la combustión en los análisis TPO de esta tesis. En este tratamiento se arrastran oligómeros retenidos en el catalizador. Además, el coque I está retenido en la estructura mesoporosa de la matriz, mientras que en los resultados de Coelho y cols. (2013) está en el exterior de las partículas de zeolita (utilizada por estos autores sin aglomerar).

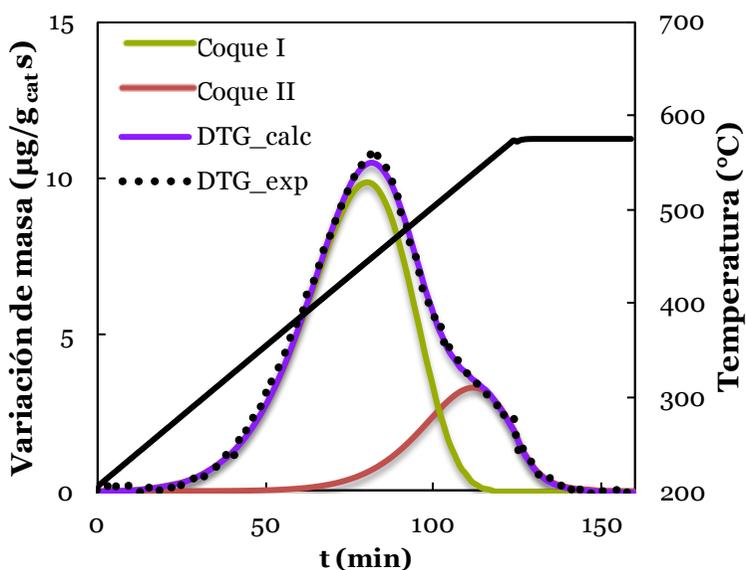


Figura 6.5. Deconvolución de la curva de TPO característica del catalizador HZ-30 desactivado, en las correspondientes a dos fracciones de coque. Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , $10 \text{ g}_{cat} \text{ h} (\text{mol CH}_2)^{-1}$.

La metodología para la deconvolución de la curva de TPO y para cuantificar las fracciones del coque ha consistido en ajustar los resultados de cada fracción a una ecuación cinética de orden uno

respecto a su contenido remanente (C_{ci}) y a la presión parcial de O_2 (P_{O_2}) (Ochoa y cols., 2017):

$$-\frac{dC_{c_i}}{dt} = k_i P_{O_2} C_{c_i} = k_i^* \exp\left[-\frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] P_{O_2} C_{c_i} \quad (6.1)$$

donde T^* es la temperatura de referencia (773 K) y k_i^* la constante cinética correspondiente a esta temperatura.

La ec. (6.1) se resuelve con la condición inicial (a $t=0$):

$$(C_{c_i})_0 = f_{c_i} C_{CT} \quad (6.2)$$

donde f_{c_i} es la fracción masica del coque i y C_{CT} es el contenido de coque total.

El ajuste se ha llevado a cabo mediante una interfaz gráfica desarrollada por MATLAB, donde los valores de las energías de activación (E_i) y constantes a la temperatura de referencia (k_i^*) se obtienen ajustando los resultados experimentales de la deconvolución de la curva TPO a la ec. (6.1), minimizando la siguiente función objetivo:

$$F.O. = \frac{\sum_{j=1}^n \left[\left(\sum_{i=1}^2 \frac{dC_{c_i}}{dt} \right)_{calculado} - \left(\frac{dC_C}{dt} \right)_{experimental} \right]^2}{n C_C} \quad (6.3)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales se resuelve con la función *ode 23* y la función *fminsearch* minimiza la función objetivo error (ec (6.3)).

6.2.1.2. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita

En la Figura 6.6 se comparan los perfiles de TPO de la combustión del coque depositado en los catalizadores de zeolita HZSM-5 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30 y 280 utilizados a 1.5 bar (grafica a) y a 40 bar (grafica b). No se muestran los resultados para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 80$ porque difieren poco de los mostrados para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 30$. Para las dos presiones, la deposición de coque es mayor al disminuir la la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo que está bien establecido en los catalizadores de zeolita HZSM-5 y es explicado por la mayor densidad y fuerza de los centros ácidos, factores que favorecen la deposición de coque (Guisnet y cols., 2009).

Como se recoge en la Tabla 6.2, el contenido de coque total es notablemente menor para el catalizador HZ-280 (con notable menor densidad y fuerza de los centros ácidos). También destaca que para cada catalizador el contenido de coque es notablemente menor al aumentar la presión, debido a la menor concentración de componentes volátiles precursores del coque.

Atendiendo a la distribución de las fracciones de coque, es mayor la fracción de coque I (presumiblemente en el exterior de los cristales de zeolita) para el catalizador HZ-30 a 1.5 bar y para los dos catalizadores a 40 bar, condiciones todas en las que se favorece la formación de oligómeros en el exterior de los canales de la zeolita, bloqueando las bocas de entrada. Esta formación de oligómeros parcialmente externa a las partículas de los catalizadores HZ-30 y HZ-80 se observa al retirar el catalizador utilizado, que está impregnado de coke. También se observa que la combustión de las dos fracciones de coque es muy diferente, siendo más rápida la combustión del coque I (mayor constante cinética a la temperatura de referencia), pero menos dependiente de la temperatura (menor energía de activación), debido a su más fácil combustión.

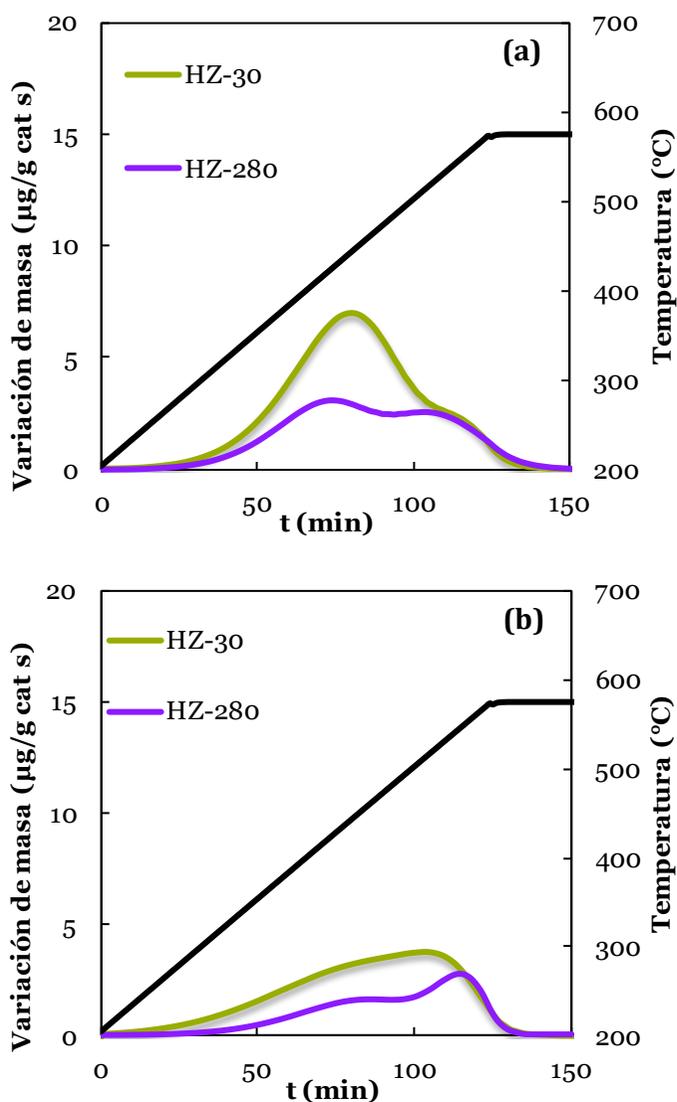


Figura 6.6. Efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita HZSM-5 en las curvas de TPO del coque depositado sobre el catalizador. Condiciones de operación: (a) 275 °C; 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 6 g catalizador h (mol CH₂)⁻¹. (b) 250 °C; 40 bar, y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 g catalizador h (mol CH₂)⁻¹.

Para cada presión el efecto del aumento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita es el de aumentar las constantes de combustión de las dos fracciones del coque, lo que debe atribuirse a una carácter más hidrogenado y menos condensado del coque. En esta línea, la energía de activación de la combustión del coque II disminuye al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, porque este coque tendrá un carácter más hidrogenado (menos condensado) al disminuir la densidad y fuerza de los centros ácidos.

Tabla 6.2. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita en el contenido de coque total (C_{CT}), fracción de coque I (f_{C1}) y parámetros cinéticos de combustión de las dos fracciones de coque depositado. Resultados correspondientes a las curvas de TPO para reacciones a 1.5 y 40 bar.

Catalizador	C_{CT} (%)	f_{C1} (%)	Coque I		Coque II	
			k_1 (atm^{-1} h^{-1})	E_1 (kJ mol^{-1})	k_2 (atm^{-1} h^{-1})	E_2 (kJ mol^{-1})
1.5 bar						
HZ-30	2.13	78.2±2.4	22±2	55±1	9±1	137±12
HZ-80	2.15	31.6±2.4	68±2	63±1	14±1	76±3
HZ-280	1.12	37.7±8.7	62±9	132±2	13±1	82±4
40 bar						
HZ-30	1.13	71.9±4.1	22±5	58±4	4±1	230±13
HZ-80	1.32	86.6±0.4	22±1	77±2	3±1	236±31
HZ-280	0.78	51.4±6.2	41±0	77±1	5±1	207±23

Por otro lado, el contenido de coque es menor que el obtenido por Coelho y cols. (2013) (en el intervalo 6-7 % referido a la masa de la zeolita) con una zeolita HZSM-5 de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ en 21 min y con una presión parcial de 1-buteno en la alimentación de 0.5 bar. La diferencia es justificada porque estos autores utilizaron zeolita

pura como catalizador, y en nuestro caso los resultados están referidos a la masa de catalizador y este ha sido preparado aglomerando la zeolita (50% en masa) en una matriz. Además, el barrido previo realizado aquí previamente a la combustión (con N₂ a 400 °C durante 20 min), elimina parcialmente los oligómeros retenidos.

En el Anexo G se muestran los resultados del contenido de coque y de combustión de las diferentes fracciones depositadas en los catalizadores preparados con la zeolita HZ-30 modificada con los diferentes metales.

6.2.1.3. Efecto de las condiciones de reacción

En la Figura 6.7 se muestra el efecto de la temperatura de reacción en las curvas de TPO de la combustión del coque depositado en el catalizador HZ-30, a 1.5 bar (grafica a) y 40 bar (grafica b). En los resultados a 1.5 bar (Figura 6.7a) es evidente el aumento del contenido de coque al aumentar la temperatura, que también favorece la formación de coque II, al favorecerse la formación de esta fracción en el interior de los microporos de la zeolita, por dos factores: i) la mayor velocidad de las reacciones de oligomerización, ii) la mayor concentración en el medio de reacción de intermedios del coque. Este segundo efecto es importante, a tenor del crecimiento del pico del coque II al aumentar la temperatura, que permite relacionar la formación de este coque interno con la mayor concentración de oligómeros volátiles. Estos efectos son también observados a 40 bar (Figura 6.7b), pero el menor contenido de coque en estas condiciones dificulta esta comparación.

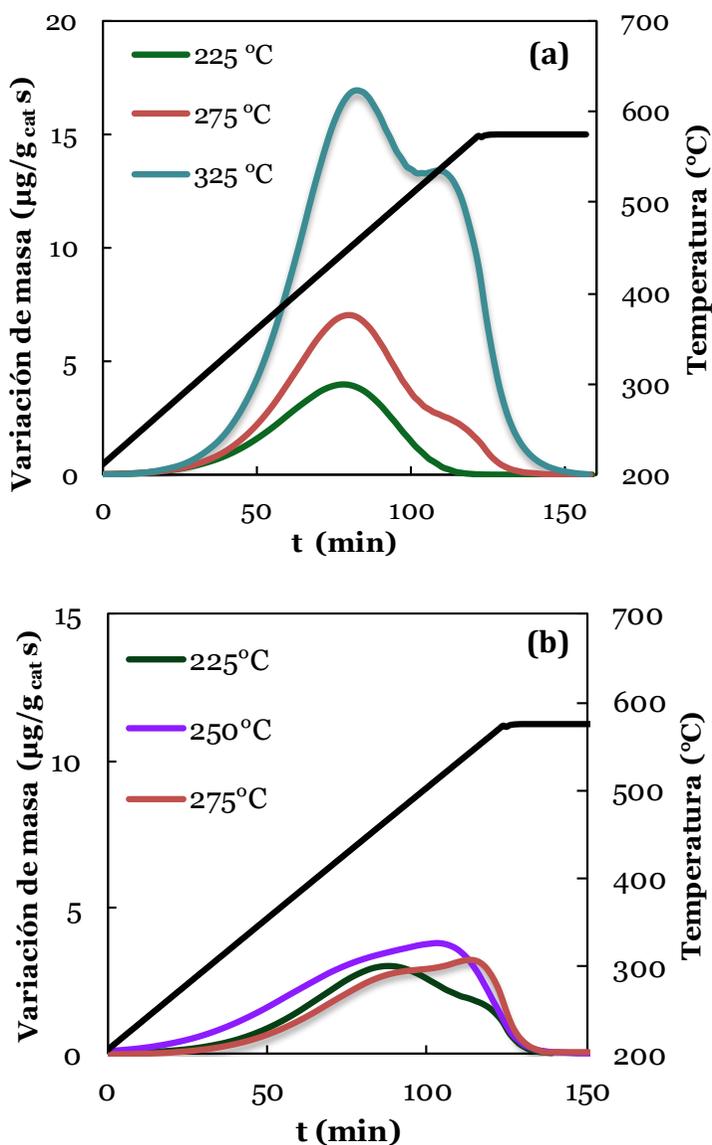


Figura 6.7. Efecto de la temperatura de reacción en las curvas de TPO del coque depositado sobre el catalizador. Condiciones de operación: (a) 275 $^{\circ}\text{C}$; 1.5 bar; y_{B} , 70 %; W/F_{Bo} , 6 g catalizador h $(\text{mol CH}_2)^{-1}$. (b) 250 $^{\circ}\text{C}$; 40 bar, y_{B} , 70 %; W/F_{Bo} , 2 g catalizador h $(\text{mol CH}_2)^{-1}$.

Los resultados cuantitativos de la Tabla 6.3 permiten apreciar con mayor nitidez la mayor reactividad del coque I (mayor constante cinética y menor energía de activación) respecto del coque II, mientras que la temperatura de reacción tiene un efecto relativamente pequeño en las constantes cinéticas y energía de activación particulares de la combustión de cada fracción del coque. El aumento de la energía de activación de la combustión de la fracción de coque I depositado a 1.5 bar al aumentar la temperatura de reacción puede atribuirse a que se favorecen las reacciones de condensación. Este efecto no se mantiene para el coque II, y el máximo de la energía de activación para 250 °C parece indicar que por encima de esta temperatura es más importante la mayor presencia de oligómeros ligeros con acceso a la estructura porosa que la mayor velocidad de condensación de los mismos.

Tabla 6.3. Efecto de la temperatura de reacción en el contenido de coque total (C_{cT}), fracción de coque I (f_{cI}) y parámetros cinéticos de combustión de las dos fracciones de coque depositado. Resultados correspondientes a las curvas de TPO de la Figura 6.7.

T (°C)	C_{cT} (%)	f_{cI} (%)	Coque I		Coque II	
			k_1 (atm ⁻¹ h ⁻¹)	E_1 (kJ mol ⁻¹)	k_2 (atm ⁻¹ h ⁻¹)	E_2 (kJ mol ⁻¹)
1.5 bar						
225	1.39	88.8±2.8	21±3	45±1	7±1	162±18
275	2.13	78.2±2.4	22±2	55±1	9±1	217±12
325	6.21	52.2±2.9	48±3	62±1	9±0	119±4
40 bar						
225	1.05	87.5±3.4	25±3	68±5	3±1	244±33
250	1.13	71.9±4.1	22±5	58±4	4±1	230±13
275	1.52	73.4±5.5	21±4	68±9	4±1	221±13

Este efecto de la temperatura sobre la volatilidad de los reactantes queda atenuado a 40 bar, y así, operando a presión, los parámetros cinéticos de combustión del coque, y presumiblemente la composición de este, varían solo ligeramente en el intervalo 225-275 °C.

En la Figura 6.8 se muestran los perfiles TPO para el catalizador HZ-30 utilizado en reacciones a diferente presión. Se puede observar como un aumento de la presión supone una disminución de la deposición de coque, más concretamente del coque I.

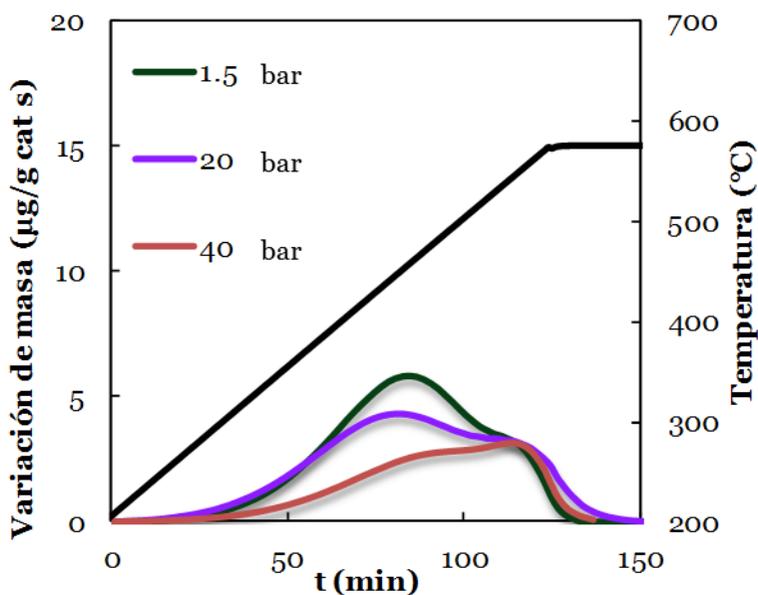


Figura 6.8. Efecto de la presión en las curvas de TPO del coque depositado sobre el catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 275 °C; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 $g_{cat} h (mol_{CH_2})^{-1}$.

Los resultados de la Tabla 6.4 ratifican que el aumento de la presión tiene una notable incidencia en el contenido total de coque depositado, que disminuye al aumentar la presión, como se ha indicado anteriormente, lo que es atribuido a la menor

concentración de oligómeros volátiles, que serán los precursores del coque. Sin embargo, no se distingue un efecto claro de la presión sobre la distribución de las dos fracciones de coque, ni tampoco sobre las características de estas fracciones. Cabe interpretar en este caso, la existencia de dos efectos contrapuestos, que se contrarrestan. Por un lado, al aumentar la presión se favorecerán las reacciones de condensación del coque, pero por otro (y parece que este factor es más importante) es más ligera la composición del medio de reacción.

Tabla 6.4. Efecto de la temperatura de reacción en el contenido de coque total (C_{cT}), fracción de coque I (f_{cI}) y parámetros cinéticos de combustión de las dos fracciones de coque depositado. Resultados correspondientes a las curvas de TPO de la Figura 6.8.

Presión (bar)	C_{cT} (%)	f_{cI} (%)	Coque I		Coque II	
			k_1 ($\text{atm}^{-1} \text{h}^{-1}$)	E_1 (kJ mol^{-1})	k_2 ($\text{atm}^{-1} \text{h}^{-1}$)	E_2 (kJ mol^{-1})
1.5	2.91	78.2±2.4	22±2	55±1	9±1	217±12
20	1.83	85.8±2.3	34±5	48±2	7±1	230±11
40	1.52	73.4±5.5	21±4	68±9	4±1	221±13

6.3. ESTRUCTURA Y DESARROLLO DEL COQUE

Como se ha dicho anteriormente, la información del análisis TPO es parcial y dada la heterogeneidad del coque observada en el Apartado 6.2, debe ser completada con otras técnicas de análisis. A continuación, se muestran los resultados de: i) desorción (TPD) con N_2 de los hidrocarburos retenidos en el catalizador, y precursores del coque; ii) GC/MS de la fracción del coque soluble en clorometano; iii) espectrofotometría FTIR y análisis combinado TPO-FTIR del coque.

6.3.1. TPD de N_2

En esta reacción debe considerarse que la naturaleza del coque (entendido en su sentido amplio de material carbonoso que disminuye la actividad del catalizador) está condicionada por la composición del medio de reacción. Así, el coque estará compuesto potencialmente por dos tipos de componentes, correspondientes a los oligómeros que quedan retenidos en la estructura porosa y al material carbonoso más estructurado, que es el coque habitualmente formado en reacciones en fase gas sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, por reacciones de condensación y transferencia de hidrógeno, reacciones catalizadas por los centros ácidos de la zeolita y que conducen a la formación de estructuras poliaromáticas (mayoritariamente di- y en menor medida triaromáticos) (Guisnet y Magnoux, 2001).

La capacidad de retención en el catalizador de los oligómeros formados como productos, se ha determinado mediante experimentos de desorción en corriente de N_2 (TPD), con una secuencia de temperatura en el intervalo 200-400 °C. Los hidrocarburos desorbidos a esta temperatura (inferior a la de 550 °C utilizada en el barrido previo al análisis TPO) serán oligómeros responsables mayoritariamente de la formación de coque I y estarán retenidos en la matriz del catalizador. En la Figura 6.9 se observa

que al aumentar la presión aumenta la cantidad de compuestos retenidos en el catalizador, superior al 10 % en masa. Este efecto puede atribuirse a la mayor formación de oligómeros pesados y a su menor volatilidad durante la reacción al aumentar la presión.

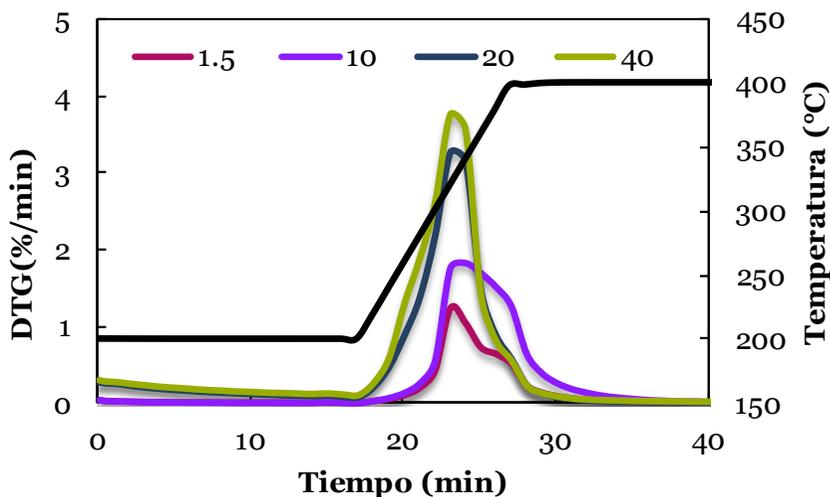


Figura 6.9. Efecto de la presión en las curvas de TPD de N_2 del catalizador HZ-30 utilizado. Condiciones de operación: 275 °C; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 $g_{cat}h(molCH_2)^{-1}$.

Igualmente, al aumentar la temperatura de reacción aumenta la cantidad de oligómeros retenidos en el catalizados (Figura 6.10). Este aumento es pequeño en el intervalo 150-250 °C y mayor a 275 °C, al favorecerse la formación de oligómeros más pesados.

Podría esperarse un efecto similar del aumento del tiempo espacial, sin embargo, en la Figura 6.11 se observa que para un tiempo espacial elevado (6 $g_{cat} h (mol CH_2)^{-1}$) la cantidad de oligómeros retenidos pasa por un mínimo, que puede atribuirse al craqueo de los oligómeros, favorecido respecto a su formación en estas condiciones.

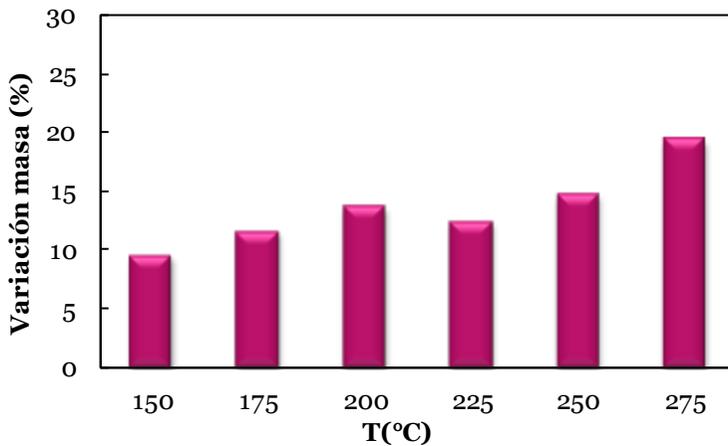


Figura 6.10. Efecto de la temperatura de reacción en la cantidad de oligómeros retenidos en el catalizador HZ-30. Condiciones de reacción: 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 $g_{cat} h (mol CH_2)^{-1}$.

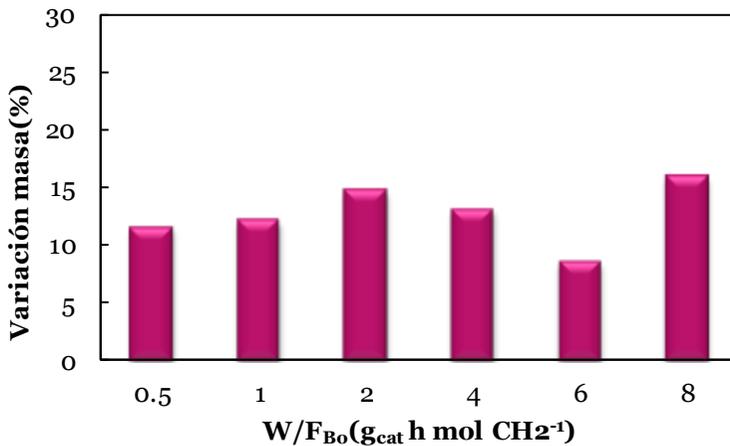


Figura 6.11. Efecto del tiempo espacial en la cantidad de oligómeros retenidos en el catalizador HZ-30. Condiciones de reacción: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %.

La gran cantidad de oligómeros ocluidos en el catalizador tras la reacción, permite predecir un alto grado de heterogeneidad e inestabilidad térmica del coque.

La presencia de estos oligómeros tendrá una gran responsabilidad en la desactivación, mayor que la que puede corresponder al coque determinado mediante TPO y que corresponde a un contenido entre el 1 y el 2 % como se ha comprobado en los análisis del Apartado 6.2.

Debe tenerse en cuenta que mediante TPO el coque se determina tras barrido con He a 550 °C, con la consiguiente eliminación de una fracción importante de los oligómeros retenidos. Schwarz y cols. (1991) ya hacían hincapié en la importante retención de productos en la oligomerización de propileno, sin que pudiera atribuirse a estos productos la condición de coque (eliminable únicamente por combustión).

6.3.2. GC/MS del coque soluble

La Figura 6.12 recoge los resultados del análisis GC/MS de los compuestos extraídos con diclorometano del catalizador HZ-30 utilizado en diferentes condiciones y sometido al barrido con He. Estos compuestos serán componentes del coque de limitado peso molecular, y por tanto, especies intermedias en la formación del coque. Los compuestos que eluyen antes de 15 min son en su mayoría olefinas y monoaromáticos alquilados, los que eluyen entre 15 y 20 min son tanto olefinas como compuestos con estructuras nafténicas (cíclicos) y los compuestos que eluyen a tiempos superiores corresponden a olefinas pesadas y di- y tri-aromáticos adsorbidos en los poros del catalizador.

En la Figura 6.12a se observa que al aumentar la presión se favorece tanto la formación de oligómeros de mayor peso molecular, como de compuestos nafténicos. El efecto de la temperatura (Figura 6.12b) es más significativo, de forma que a 200 °C apenas se han generado naftenos y aromáticos, y sin embargo se observan tres amplios picos correspondientes a oligómeros retenidos en el catalizador. A 250 °C, un aumento del tiempo espacial, de 2 a 6 g_{cat}

h (mol CH₂)⁻¹, da lugar a un aumento de naftenos, pero también de oligómeros más pesados.

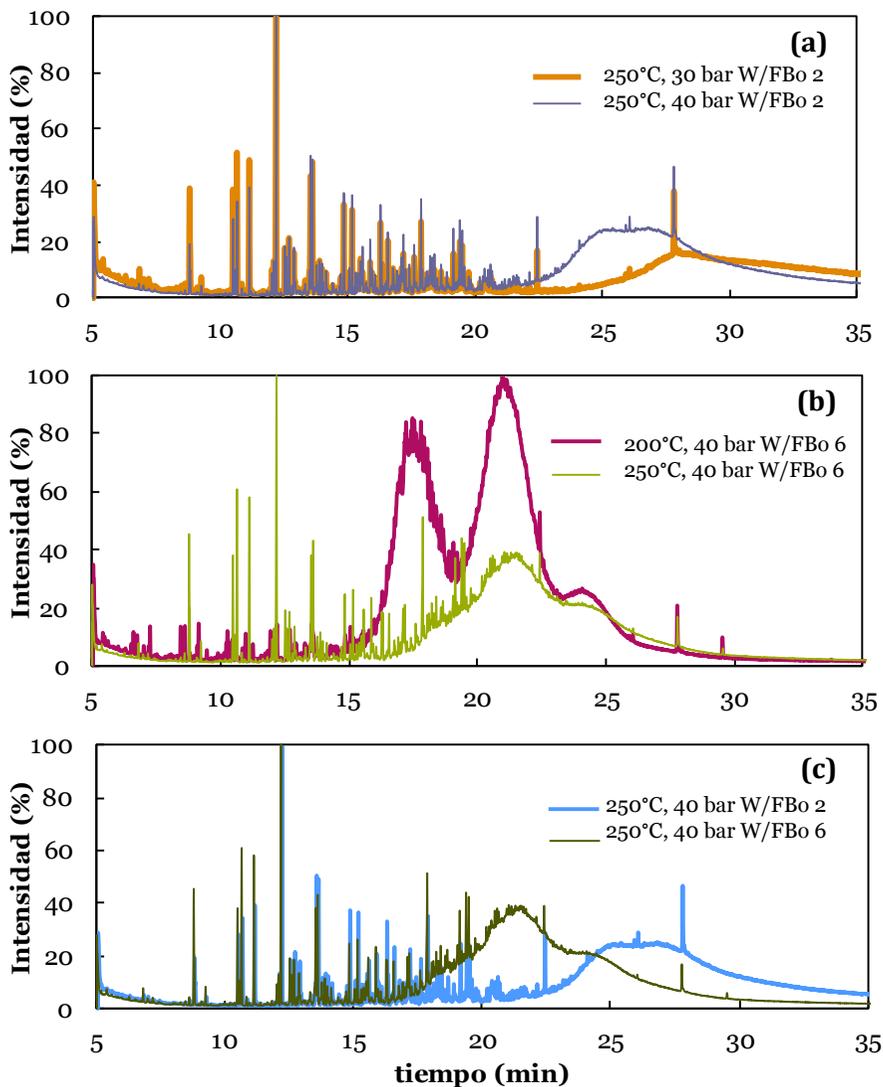


Figura 6.12. Cromatogramas de los compuestos obtenidos en la extracción de coque soluble en el catalizador HZ-30 a diferente presión(a), temperatura (b) y tiempo espacial (c).

6.3.3. Espectroscopía FTIR y análisis combinado TPO-FTIR

La Figura 6.13 recoge las dos regiones más importantes de vibración molecular en el espectro FTIR del coque depositado sobre el catalizador de zeolita HZ-30 utilizado a 10 bar. Se comparan los resultados corresponden al catalizador antes de ser sometido al tratamiento de barrido con He y después de este barrido, que es necesario en el protocolo del análisis TPO.

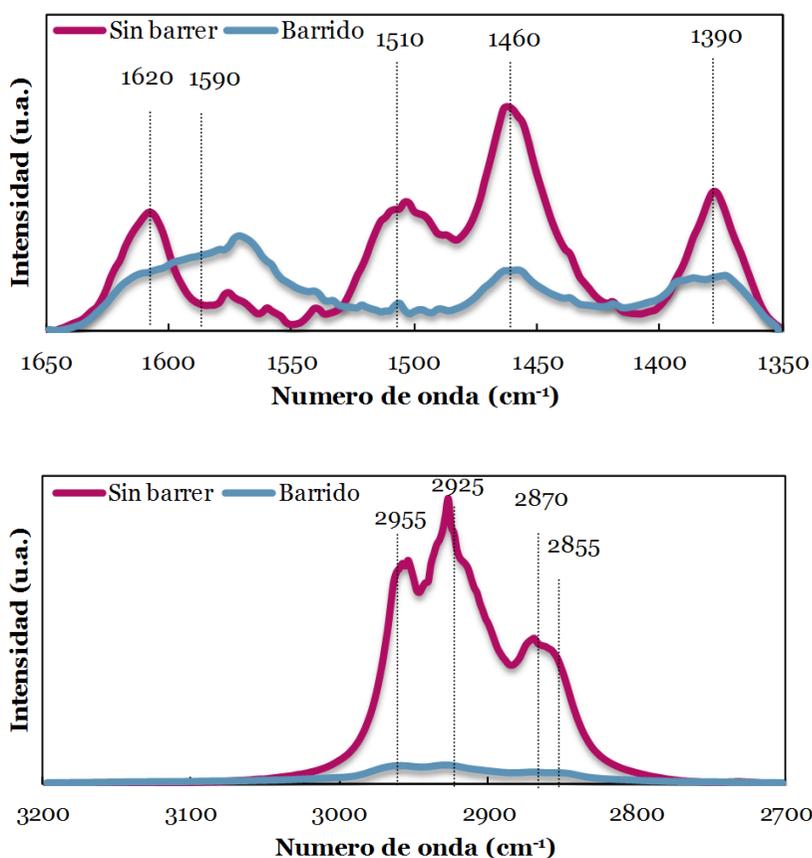


Figura 6.13. Efecto del tratamiento con barrido con He en el FTIR del catalizador HZ-30 desactivado. Condiciones de operación: 275 °C; 10 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹

Las bandas del FTIR del catalizador desactivado con coque corresponden a los siguientes grupos de los hidrocarburos retenidos y componentes del coque (Ibañez y cols., 2012): 1390 cm^{-1} , alifáticos ramificados; 1460 cm^{-1} , alifáticos y alifáticos ligados a compuestos aromáticos; 1515 cm^{-1} , aromáticos poco condensados; 1590 cm^{-1} , aromáticos condensados; 1620 cm^{-1} , dienos y dobles enlaces conjugados de cadenas de carbono; 2855 cm^{-1} , grupos $-\text{CH}_2$; 2870 cm^{-1} , grupos $-\text{CH}_3$; 2925 cm^{-1} , grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}$; 2955 cm^{-1} , grupos $-\text{CH}_3$; 3030 cm^{-1} , mono-aromáticos simples y alquilados.

El espectro obtenido antes del barrido con He, pone de manifiesto la heterogeneidad de los compuestos retenidos durante la reacción, con la presencia mayoritaria de oligómeros (1620 cm^{-1}) y de compuestos aromáticos poco condensados (1460 y 1515 cm^{-1}), y destacando la no presencia de aromáticos policondensados (1590 cm^{-1}), característica del coque evolucionado que se forma sobre catalizadores ácidos a temperatura superior (Epelde y cols., 2014d).

Se observa que el barrido con He a 550 °C modifica la estructura del material retenido, como consecuencia del denominado “envejecimiento” del coque, por reacciones de deshidrogenación y condensación de los hidrocarburos no arrastrados en estas condiciones (Aguayo y cols., 2003). Así tras el barrido es mayoritaria la banda en torno a 1590 cm^{-1} , característica en catalizadores de zeolita HZSM-5 de componentes poliaromáticos del coque, que son mayoritariamente dímeros y trímeros en el interior de los microporos y estructuras mayores en el exterior de los cristales) (Castaño y cols., 2012; Valle y cols., 2012).

Estos resultados ponen de manifiesto que el fenómeno de envejecimiento del coque es muy importante en esta reacción, en el que el coque (o hidrocarburos ocluidos en el catalizador) tienen una estructura poco condensada y una elevada relación H/C, en este caso como consecuencia de la baja temperatura de reacción. Como

consecuencia de este fenómeno, deberá tenerse en cuenta esta inestabilidad del coque para interpretar los resultados las diferentes técnicas de análisis, que siguen diferentes protocolos de acondicionamiento de la muestra y que por tanto modificarán tanto el contenido como la composición del coque. También deberá tenerse en cuenta esta inestabilidad del coque para establecer la estrategia de la regeneración por combustión del coque, y una combustión reproducible, exigirá de un barrido previo con gas inerte para homogeneizar el coque y hacer así reproducible la cinética de combustión.

Esta heterogeneidad del coque, incluso tras barrido con He, da lugar a la combustión selectiva de los componentes del coque en orden de nivel de condensación creciente. Esta combustión selectiva se ha estudiado mediante análisis simultáneo por TPO y FTIR (Figura 6.14). El análisis TPO de la Figura 6.14a, con la presencia de dos picos parcialmente solapados, correspondientes a los coques I y II, es complementada por el análisis FTIR del coque remanente (Figura 6.14b).

Se observa que durante la combustión del coque I (o coque externo) tiene lugar un cambio significativo de la intensidad de las bandas de grupos alifáticos y enlaces C-H olefínicos, y que después de 20 min y con un máximo a 300 °C cambia la intensidad de las bandas de aromáticos y grupos alquilo enlazados.

Esta combustión selectiva es característica de coques poco desarrollados, como los depositados en catalizadores de zeolita HZSM-5, cuya severidad de la selectividad de forma limita el desarrollo a estructuras condensadas (Elordi y cols., 2011b; Epelde y cols., 2014d). Además, la desaparición inicial de las bandas FTIR correspondientes a las cadenas lineales de oligómeros, confirma la hipótesis de que estos son los componentes del coque externo (coque I), depositado en los mesoporos de la matriz. La posterior

eliminación del coque aromático es consecuencia de que este es coque interno (coque II), depositado en los cristales de la zeolita y cuya condensación es activada por los centros fuertemente ácidos.

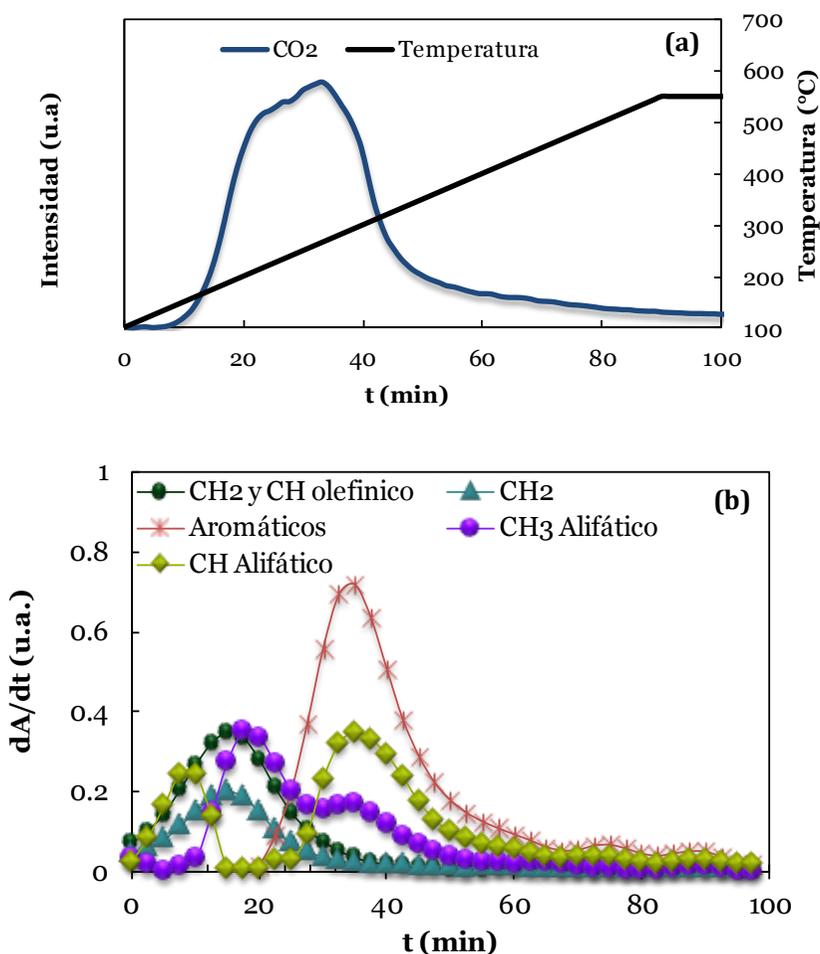


Figura 6.14. Análisis simultáneo mediante TPO (a) y FTIR (b) del coque depositado en el catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 275 $^{\circ}\text{C}$; 10bar; y_{B} , 70 %; W/F_{Bo} , 2 g catalizador h $(\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$.

6.4. REGENERABILIDAD DEL CATALIZADOR

La viabilidad de un proceso catalítico está condicionada además de por la velocidad de desactivación del catalizador, por la reversibilidad de esta desactivación, siendo fundamental que el catalizador sea regenerable, para que pueda ser utilizado tras sucesivas regeneraciones, reproduciendo su comportamiento. Para determinar la regenerabilidad de los catalizadores, se han utilizado en ciclos de reacción-regeneración. Tras la reacción, la regeneración se realiza in situ mediante dos etapas: i) barrido con N_2 a la temperatura de reacción, durante 20 min, y; ii) combustión del coque con una corriente de aire ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), con una secuencia de temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y manteniendo esta temperatura 2 h, para asegurar la combustión total del coque.

En las Figuras 6.15 y 6.16, correspondientes a experimentos a 1.5 bar y 40 bar, respectivamente, se muestran los resultados de evolución con el tiempo de la conversión y de los rendimientos de las fracciones de productos, con el catalizador HZ-30. Se observa que los resultados tras la regeneración son similares a los del catalizador fresco, lo que pone de manifiesto la regenerabilidad del catalizador. Cabe señalar que para esta regenerabilidad es clave el equilibrado de la estructura de centros ácidos conseguido en la etapa de calcinación del catalizador, a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura adecuada para deshidroxilar los centros fuertemente ácidos de la zeolita HZSM-5. Si no se realiza este equilibrado estos centros desaparecen (por transformación de los centros Brönsted en Lewis) en la etapa de regeneración (Benito y cols., 1996b; Gayubo y cols., 2003).

6.4. Regenerabilidad del catalizador

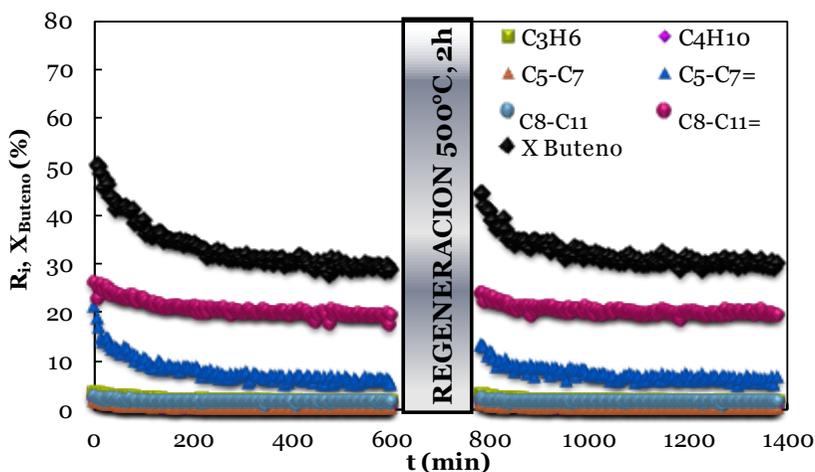


Figura 6.15. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de productos con el catalizador HZ-30 fresco y regenerado. Condiciones de operación: 275°C; 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{B_0} , 6 g catalizador h (mol CH_2)⁻¹.

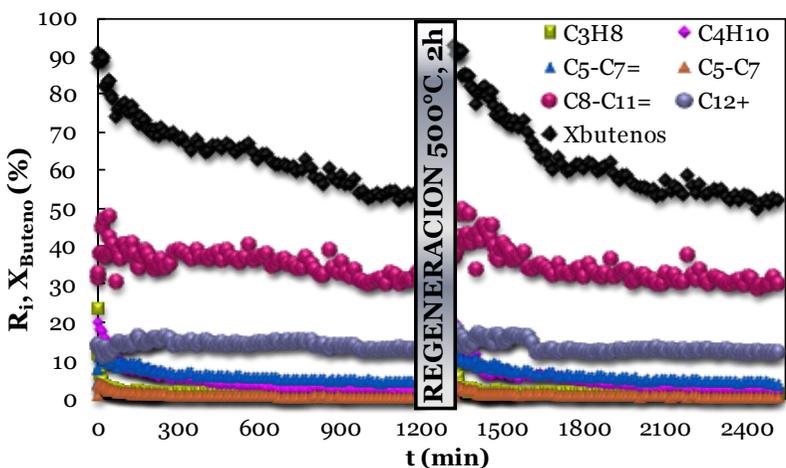


Figura 6.16. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de productos con el catalizador HZ-30 fresco y regenerado. Condiciones de operación: 275 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{B_0} , 2 g catalizador h (mol CH_2)⁻¹.

Esta regenerabilidad de los catalizadores tras la combustión del coque también se ha comprobado para los catalizadores de

zeolitas con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y con las modificadas con metales. Los resultados se muestran en el Anexo G.

Ante la consideración de que, como se ha comprobado en los Apartado 6.2 y 6.3 el coque está constituido por dos fracciones, de oligómeros retenidos (principalmente en la matriz del catalizador) y de coque relativamente estructurado (en la zeolita) y de que la primera fracción es eliminable mediante barrido con un gas, se ha estudiado la eficacia del barrido con He a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, como estrategia de regeneración. Los resultados (Figura 6.17) ponen de manifiesto la importancia de los oligómeros ocluidos en la desactivación, porque al eliminarlos mediante barrido, se recupera gran parte de la actividad del catalizador fresco, si bien esta recuperación no es completa y la conversión y rendimiento de productos es ligeramente menor. No puede descartarse que el propio tratamiento de barrido genere una fracción de coque envejecido que no pueda ser arrastrado y forme parte del coque retenido en los microporos, cuya eliminación requiere de una etapa de combustión.

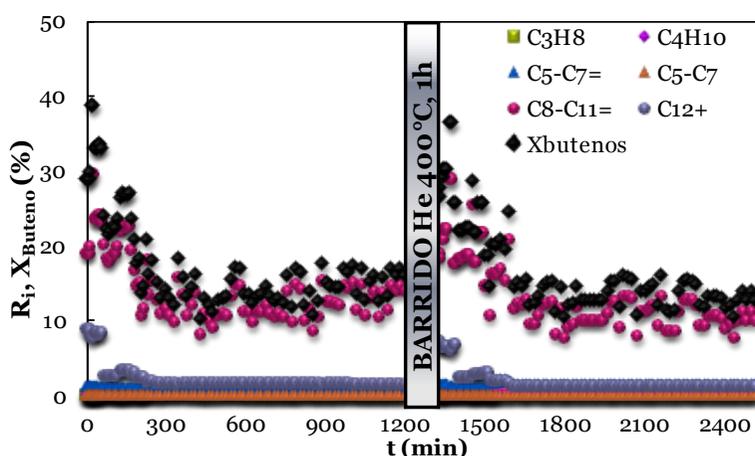
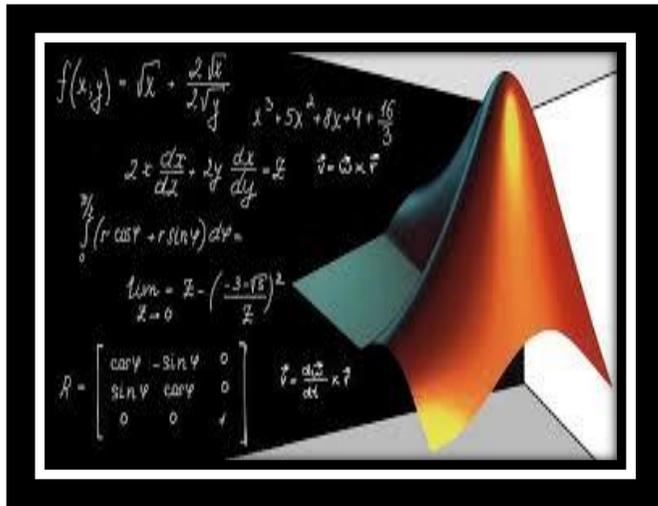


Figura 6.17. Catalizador HZ-30 barrido con He. Condiciones de operación: $250\text{ }^\circ\text{C}$, 40bar, $y_B=70\%$, W/F_{B_0} , 1 g catalizador h $(\text{mol CH}_2)^{-1}$.



Capítulo VII

Modelado cinético

7. MODELADO CINÉTICO

En este capítulo, se ha realizado el modelado cinético de la oligomerización de 1-buteno, con objeto de obtener un modelo que permita predecir los rendimientos de los productos de reacción en un amplio intervalo de las condiciones de operación. El modelo ha de considerar además de las reacciones directas de oligomerización, otras reacciones secundarias como son el craqueo catalítico, la isomerización y reacciones de transferencia de hidrógeno, así como la desactivación del catalizador. En el Apartado 7.1 se pasa revista al estado de conocimiento, describiendo los modelos cinéticos descritos en la bibliografía para la oligomerización de olefinas. En el Apartado 7.2 se describe la metodología de análisis de datos y su aplicación para un modelo cinético convencional, mientras que en el Apartado 7.3 se propone un modelo cinético que incorpora la consideración termodinámica de la condensación parcial de las fracciones de productos pesados, y la no reactividad de estos compuestos en fase líquida. En el Apartado 7.4 se realiza la simulación y optimización del proceso en base a este original modelo propuesto.

7.1. ANTECEDENTES EN LA BIBLIOGRAFÍA

La atención hacia el modelado cinético de oligomerización de 1-buteno es menor que la que ha recibido una reacción relacionada como la interconversión de olefinas ligeras C_2 - C_4 , y apenas existen modelos cinéticos para la oligomerización de 1-buteno. En la Figura 7.1 se muestran las reacciones individuales consideradas por Silva y cols. (2017) en la oligomerización del 1-buteno sobre un catalizador ácido.

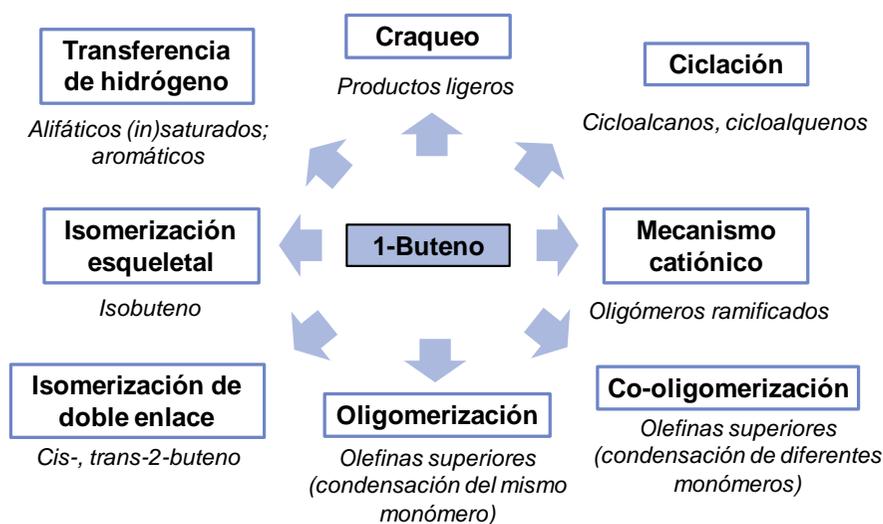
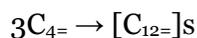
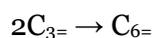
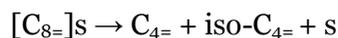
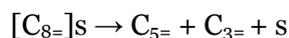
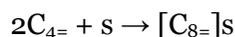


Figura 7.1. Reacciones implicadas en la oligomerización de 1-buteno sobre un catalizador ácido (Silva y cols., 2017).

Klepel y cols. (2003) propusieron un mecanismo para la isomerización de n-butenos a isobuteno con una zeolita HZSM-5 (relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 180$) teniendo en cuenta la oligomerización, con las siguientes etapas de reacción:



En primer lugar, se produce la dimerización del 1-buteno en los centros activos (s) de la superficie del catalizador, para formar un ión carbenio $[\text{C}_{8=}]_s$. Este craquea a propileno y $\text{C}_{5=}$ o, a n-buteno e isobuteno. El propileno oligomeriza para formar $\text{C}_{6=}$ o trimeriza

para dar $[C_{9=}]_s$, que puede craquear en iso-buteno y $C_{5=}$. Por debajo de 400 °C se produce la trimerización del 1-buteno para formar el ion $[C_{12=}]_s$, que puede craquear a $C_{5=}$ y $C_{7=}$, o a $C_{6=}$.

En la Figura 7.2 se muestra el esquema de reacción de la oligomerización de isobuteno propuesto por Jhung y cols. (2009), cuyos productos de interés son las olefinas C_8 , para su incorporación (tras su acondicionamiento mediante hidrogenación) en el pool de gasolina, y las olefinas C_{12} , las cuales, tras hidrogenación formarían parte del pool de combustible diésel de refinería.

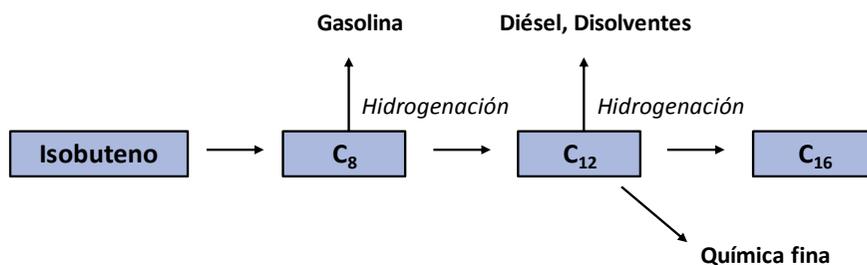


Figura 7.2. Esquema de reacción de la oligomerización de isobuteno (Jhung y cols., 2009).

Bellusi y cols. (2012) propusieron un esquema de reacción (Figura 7.3), en el que la olefina C_nH_{2n} oligomeriza a $C_{2n}H_{4n}$, $C_{3n}H_{6n}$, $C_{4n}H_{8n}$, etc. Estos oligómeros pueden experimentar reacciones secundarias, de isomerización esquelética, inter-oligomerización (reacciones entre oligómeros) y craqueo (escisión β), formado isómeros de olefinas de diferente peso molecular. Estas olefinas pueden oligomerizarse entre ellas o con los oligómeros primarios, dando lugar a olefinas con una distribución de peso molecular al azar. Dependiendo de las condiciones de operación, principalmente de la temperatura, y de la naturaleza y concentración de los centros ácidos del catalizador utilizado, pueden tener diferente importancia el avance de las reacciones secundarias de formación de coque y de

transferencia de hidrógeno, para formar parafinas, ciclo-olefinas y mono-y poli-aromáticos.

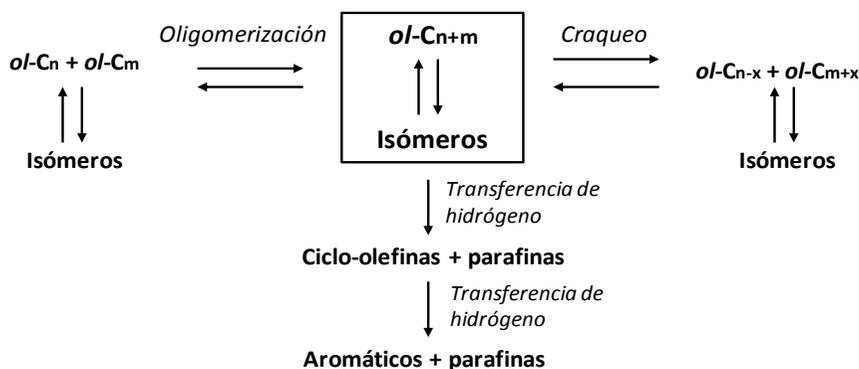


Figura 7.3. Esquema de reacción propuesto por Bellusi y cols. (2012) para la oligomerización de butenos sobre una zeolita HZSM-5.

En la Figura 7.4 se muestra el esquema propuesto por Coelho y cols. (2013) para la oligomerización de 1-buteno sobre una zeolita HZSM-5 (relación $SiO_2/Al_2O_3 = 30$). Al igual que Bellusi y cols. (2012), inicialmente se considera la isomerización del 1-buteno a 2-cis-buteno y 2-trans-buteno. La oligomerización de la mezcla de butenos daría como productos las olefinas $C_{8=}$, $C_{12=}$, $C_{16=}$, $C_{20=}$. Estas pueden craquear, obteniéndose las $C_{3=}$, $C_{5=}$, $C_{7=}$, que a su vez pueden oligomerizar. Tanto los oligómeros como los productos del craqueo pueden sufrir reacciones de transferencia de hidrógeno dando parafinas, aromáticos y coque.

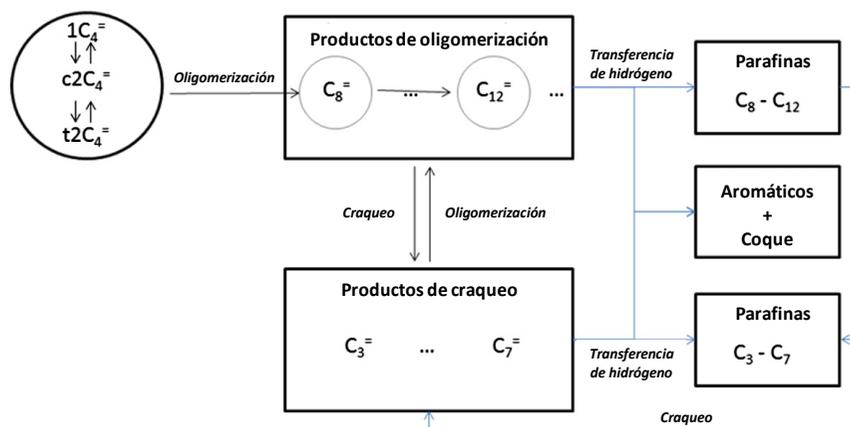


Figura 7.4. Esquema propuesto por Coelho y cols. (2013) para la oligomerización de 1-butenos sobre una zeolita HZSM-5.

Según Ghosh y cols. (2014) las reacciones de oligomerización tienen lugar mediante un mecanismo carbocatiónico (Figura 7.5).

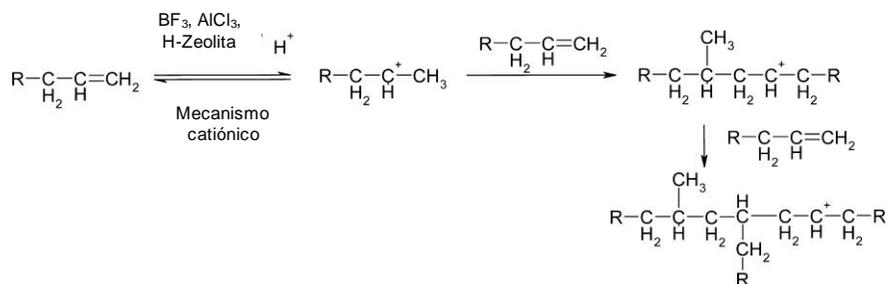


Figura 7.5. Mecanismo carbocatiónico propuesto por Ghosh y cols. (2014) para la oligomerización de olefinas sobre catalizadores ácidos.

Muraza (2015) planteó un esquema de reacción con etapas en serie para la oligomerización de la mezcla de n-propileno y n-buteno sobre zeolitas (Figura 7.6), para la obtención de diésel.

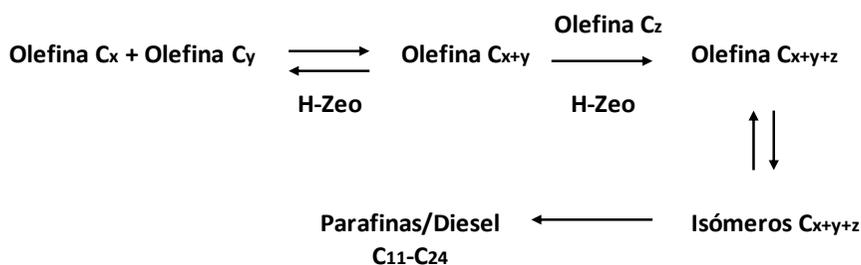


Figura 7.6. Esquema de reacción propuesto por Muraza (2015) para la oligomerización de propileno y etileno sobre zeolitas.

Kim y cols. (2015) plantean un mecanismo más completo que los anteriores para considerar las múltiples reacciones individuales en la oligomerización del 1-buteno sobre una zeolita H-FER (relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$). El mecanismo incluye reacciones de oligomerización, isomerización, transferencia de hidrógeno, craqueo y alquilación. Se asume que los calores de adsorción de las olefinas en los centros ácidos de las zeolitas dependen linealmente del número de carbonos, por lo que las que tienen mayor número de átomos de carbono son adsorbidas preferentemente, sufriendo reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno, craqueo e isomerización. Al igual que en el mecanismo propuesto por Coelho y cols. (2013), el 1-buteno experimenta isomerización esqueletal y de doble enlace, formando iso-buteno y trans- o cis-2-buteno. Las reacciones que conllevan carbocationes primarios apenas tienen lugar (regla de Markovnikov), por lo que la mayor parte de los productos se forman a partir de carbocationes secundarios.

7.2. MODELO CINÉTICO CONVENCIONAL

Los modelos cinéticos de oligomerización descritos en el Apartado 7.1, hacen un tratamiento ideal de las reacciones implicadas, destacando la consideración solo cualitativa de la desactivación y la no consideración de que realmente el sistema de reacción tiene tres fases, porque los productos están parcialmente en fase líquida. Además, como se ha estudiado en el Capítulo 6, la disminución con el tiempo de la conversión por deposición de coque es notable, y afecta en gran medida a la distribución de productos.

Una visión actual de la metodología de tratamiento de los datos cinéticos de reacciones catalíticas en fase gas, obtenidos en reactor integral de lecho fijo isoterma, ha sido dada por Toch y cols. (2014) sin considerar la desactivación. Una metodología similar ha sido desarrollada y aplicada para diferentes reacciones sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, como la conversión de olefinas en propileno (Epelde y cols., 2014a), de DME en olefinas (Pérez-Uriarte y cols., 2017) y de clorometano en olefinas (Gamero y cols., 2018). Cordero-Lanzac y cols. (2017) han integrado el cálculo de la cinética a tiempo cero con esta metodología, con el cálculo simultáneo de la cinética de desactivación, estudiando como reacción modelo el craqueo de n-pentano. Esta propuesta supone una notable mejora en el ajuste respecto a la realización de dos etapas de cálculo sucesivo, primero de los parámetros cinéticos de las etapas del esquema de reacción, y después, de la cinética de desactivación.

7.2.1. Metodología de análisis de datos

Se explican a continuación las herramientas teóricas y de cálculo ya bien establecidas, y posteriormente en el Apartado 7.3 las mejoras para considerar las circunstancias de las reacciones de oligomerización, y en general para cualquier reacción que considere la diferente reactividad de los componentes en fase gas y líquida.

Esta situación se da también en otras reacciones G-L-S a presión elevada, como las de hidroprocesado de fracciones de petróleo.

7.2.1.1. Metodología general para reacciones catalíticas en fase gas

El modelado cinético de reacciones catalíticas con esquemas cinéticos complejos, considerando la desactivación del catalizador, se realiza (Cordero y cols., 2017) mediante al ajuste de los resultados calculados y experimentales de evolución con el tiempo de reacción de la concentración de los lumps i del medio de reacción, para diferentes valores del tiempo espacial (o posición longitudinal en el reactor). Los valores calculados se obtienen por resolución, mediante integración, de las ecuaciones de conservación de materia para cada lump i del esquema de reacción. Esta ecuación, en un elemento de longitud dl de un reactor de lecho fijo, con flujo de pistón disperso del gas se describe con la siguiente expresión vectorial:

$$\frac{P}{RT} \varepsilon_b \frac{F_c}{F_T} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left(-\frac{F_c}{S} \mathbf{u} + D_e \frac{P}{RT} \varepsilon_b \frac{F_c}{F_T} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial l} \right) + \rho_b r_L \quad (7.1)$$

donde D_e , es el coeficiente efectivo de dispersión (determinado por el número de Peclet), F_c , el flujo molar de átomos de carbono contenidos; F_T , el flujo molar total; l , la posición longitudinal en el reactor; P es la presión total; R , la constante universal de los gases; S , la sección del reactor; T , la temperatura del reactor; t , el tiempo; y ; ε_b y ρ_b , la porosidad y densidad del lecho, respectivamente.

El vector \mathbf{u} en la ec. (7.1) corresponde a las variables dependientes, fracción molar de cada lump i , \mathbf{y}_i , y actividad del catalizador, \mathbf{a}_j .

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} \mathbf{y}_i \\ \mathbf{a}_j \end{bmatrix} \quad (7.2)$$

\mathbf{r}_L en la ec. (7.1) es un vector de velocidad que considera las velocidades de formación de cada lump, \mathbf{r}_i , y la velocidad de desactivación, \mathbf{r}_d :

$$\mathbf{r}_L = \begin{bmatrix} \mathbf{r}_i \\ \mathbf{r}_d \end{bmatrix} \quad (7.3)$$

El vector \mathbf{r}_i se establece a partir de la velocidad de cada etapa j del esquema de reacción, \mathbf{r}_j , considerando la matriz de coeficientes estequiométricos, \mathbf{A} :

$$\mathbf{r}_i = \frac{dy_i}{d(W/F_C)} = \mathbf{A}\mathbf{r}_j \quad (7.4)$$

donde W es la masa de catalizador. \mathbf{A} se define como una matriz de $i+k$ filas y $j+k$ columnas, que contiene el balance de C de cada lump i en la etapa j del esquema de reacción. El término k corresponde al número de ecuaciones de desactivación del modelo (número de actividades).

Para describir el efecto de las concentraciones en la cinética, en las reacciones con esquemas de reacción complejos se considera habitualmente que las etapas de reacción son elementales. Tomando como concentración la presión parcial de uno (o varios) reactantes, P_R , con coeficiente estequiométrico ν_R :

$$\mathbf{r}_j = \left(k_j \prod_R P_R^{\nu_R} \right) \mathbf{a}_j \quad (7.5)$$

donde \mathbf{a}_j es la actividad, definida como el cociente de las velocidades de reacción a tiempo t y a tiempo cero, correspondiendo ambas a las mismas condiciones (concentración de los componentes) a tiempo cero:

$$\mathbf{a}_j = \frac{(\mathbf{r}_j)_t}{(\mathbf{r}_j)_{t=0}} \quad (7.6)$$

Con un modelo de desactivación no selectivo, el efecto de la desactivación en todas las etapas de reacción se cuantifica con una única actividad, \mathbf{a} , cuya relación con el tiempo y con la composición del medio de reacción estará establecida por la cinética de desactivación. Una expresión habitual de esta cinética es:

$$\mathbf{r}_d = -\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \left(\mathbf{k}_d \sum_{cp} P_{cp} \right) \mathbf{a}^{n_d} \quad (7.7)$$

donde k_d y n_d son la constante cinética y orden de desactivación, respectivamente, y P_{cp} es la presión parcial de los componentes del medio de reacción que son precursores de la formación de coque.

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales parabólicas (PDEs), correspondiente a los balances de materia de cada lump, ec. (7.1), se utiliza un método de cálculo que transforma, mediante incrementos finitos, las PDEs en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs). La integración de las ODEs se realiza mediante el método de Runge-Kutta de orden 1-5.

Como condiciones de contorno, a la entrada del reactor ($l = 0$) se considera la composición de los reactantes:

$$y_i = y_{i0} + \frac{D_e}{SF_T} \frac{P}{RT} \epsilon_b \left(\frac{\partial y_i}{\partial l} \right)_{l=0} \quad (7.8)$$

A la salida del reactor ($l=L$):

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial l} \right)_{l=L} = 0 \quad (7.9)$$

Igualmente, a tiempo cero, para todo el lecho:

$$a=1 \quad (7.10)$$

7.2.1.2. Cálculo de los parámetros cinéticos

Para el cálculo de los parámetros cinéticos, el vector \mathbf{k} comprende las constantes cinéticas de cada etapa de reacción, \mathbf{k}_j , y la constante de desactivación, \mathbf{k}_d . Para evitar en el cálculo la correlación entre el factor pre-exponencial y la energía de activación, se utiliza la ecuación de Arrhenius reparametrizada, para relacionar todas las constantes cinéticas con la temperatura:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}^* \exp \left[-\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{\mathbf{T}^*} \right) \right] \quad (7.11)$$

De esta forma, se calcula la constante cinética a una temperatura de referencia ($T^*= 523$ K en nuestro caso), \mathbf{k}^* , y la energía de activación, \mathbf{E} . El cálculo de estos parámetros es fruto del ajuste de los resultados de concentración de los lumps del medio de reacción, y_i , calculados mediante integración de las ecuaciones de conservación correspondientes, y los resultados experimentales. El algoritmo de optimización utilizado está basado en el método de Levenberg-Marquardt y puede optimizar simultáneamente los ajustes de los resultados a tiempo cero y de desactivación. La función objetivo error a minimizar, \mathbf{FO} , comprende ambos objetivos, considerando la diferencia entre resultados de fracción molar de los lumps a tiempo cero y para diferentes tiempos:

$$\mathbf{FO} = \left[\begin{array}{l} \sum_{i=1}^{n_l} \omega_i \sum_{n=1}^{n_{e,0}} \frac{R_n}{n_{e,0}} (y_{i,n}^{0*} - y_{i,n}^0)^2 \\ \sum_{i=1}^{n_l} \omega_i \sum_{n=1}^{n_{e,d}} \frac{R_n}{n_{e,d}} (y_{i,n}^{t*} - y_{i,n}^t)^2 \end{array} \right] \quad (7.12)$$

donde ω_i es el factor de peso para cada lump; n_l es el número lumps; R_n es el número de experimentos repetidos en las mismas

condiciones; $n_{e,o}$ y $n_{e,d}$ son el número total de datos experimentales a tiempo cero y para diferentes tiempos, respectivamente; $y_{i,n}^{0*}$ e $y_{i,n}^{t*}$, son los valores experimentales a tiempo cero y a tiempo t , de las fracciones molares de cada lump i , respectivamente; mientras que $y_{i,n}^0$ e $y_{i,n}^t$ son los valores calculados con el modelo. Se han tomado resultados del análisis de los gases cada 5-20 min.

El diagrama de bloques del programa de cálculo, en MATLAB, se ha explicado en la Figura 7.7. El programa principal, "prin_cinetica.m" lee los datos experimentales (temperatura, presión, moles alimentados, masa de catalizador, tiempo y composiciones de los lumps incluidos en el esquema cinético) desde un fichero de datos en formato .txt, y asigna unos valores iniciales a los parámetros a estimar. Este programa principal sirve de interfaz de entrada y salida de datos y resultados, y llama a las subrutinas de regresión no lineal multivariable, para lo que se han establecido tres posibilidades:

- Llamada al algoritmo genético GA, el cual es una técnica de programación que consiste un método de optimización que dada una función objetivo lleva a cabo una búsqueda en el espacio de soluciones de forma paralela, intentando encontrar la que maximice la función objetivo. Los algoritmos genéticos son especialmente útiles en aquellos problemas de optimización donde la existencia de subóptimos es elevada, como es el caso de un modelo cinético con elevado número de constantes cinéticas, ya que permiten establecer una búsqueda de óptimo absoluto. La descripción del algoritmo es la siguiente (Pérez-Uriarte, 2015):
 - i. Se establece de manera aleatoria una población de posibles soluciones.
 - ii. Se evalúa la función objetivo en cada posible solución.
 - iii. Se seleccionan de las posibles soluciones aquellas que maximizan la función objetivo.

- iv. Las posibles soluciones “mejor adaptadas” se combinan entre sí para dar lugar a una nueva generación de nuevas posibles soluciones.
 - v. Se evalúa la función objetivo de nuevo, tanto para las posibles soluciones iniciales como para la nueva generación de soluciones.
 - vi. El proceso se repite hasta que la función objetivo alcance un valor igual o superior al establecido.
- Llamada a la función propia de MATLAB “fminsearch”, la cual realiza una búsqueda más detallada del óptimo (basado en el método SIMPLEX), aunque requiere de una estimación inicial de los parámetros relativamente cercana al óptimo.
 - Llamada a la subrutina “ajumul” (de desarrollo propio y basada en el método Levenberg–Marquardt), que permite un acercamiento grosero pero rápido hacia los valores óptimos de los parámetros. Esta subrutina permite además realizar el cálculo de los intervalos de confianza de los parámetros a optimizar.

El procedimiento habitual para determinar los parámetros de mejor ajuste para cada modelo cinético propuesto ha consistido en una primera búsqueda del óptimo mediante la subrutina “GA”, seguida de una segunda búsqueda del óptimo con la subrutina “fminsearch”, partiendo del óptimo calculado previamente. La búsqueda del óptimo finaliza mediante la llamada a la subrutina “ajumul” (partiendo del óptimo calculado en “fminsearch”) para determinar los intervalos de confianza de los parámetros de mejor ajuste.

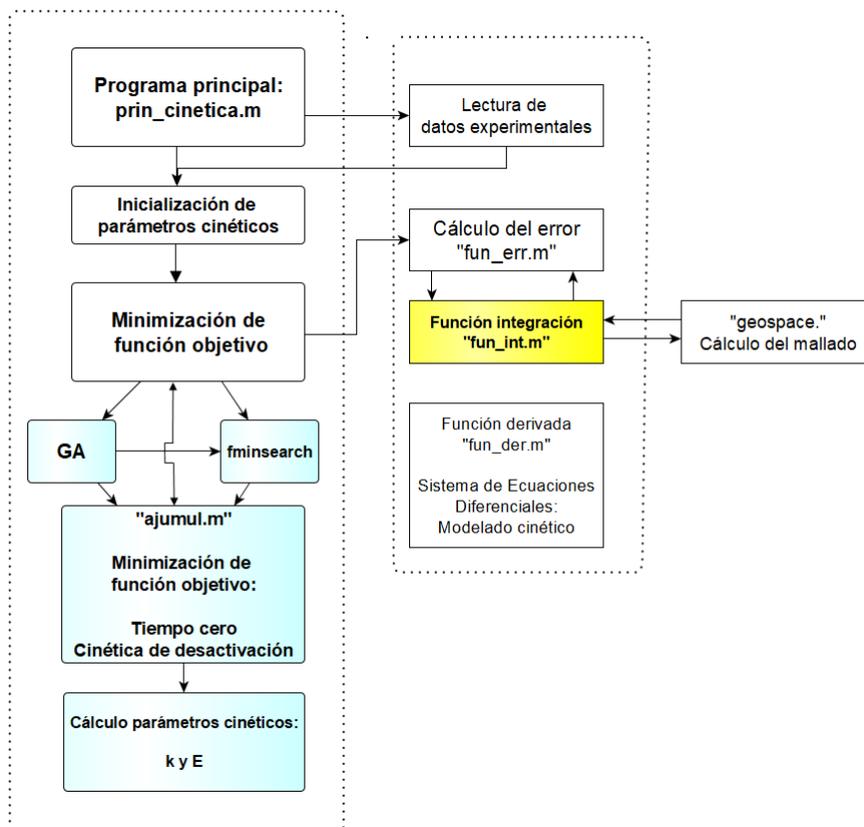


Figura 7.7. Diagrama de bloques del programa de cálculo de los parámetros cinéticos.

Estas tres subrutinas evalúan la función objetivo mediante una llamada a la función “fun_err”, en la que la función objetivo a minimizar es la ec. (7.12) y por ello calcula los errores individual y global del ajuste, así como las varianzas globales del modelo e individual de cada componente del medio de reacción. A su vez, la función “fun_err” llama a la función de integración “fun_int”, para realizar el cálculo de las composiciones y actividades, integrando el sistema de ecuaciones diferenciales (ecuaciones cinéticas) definido en la función derivada (propia de cada modelo) denominada “der”.

El programa también incorpora una subrutina de cálculo “geospace” para crear un mallado en puntos del reactor en forma de

progresión geométrica. Así, el primer punto tiene de intervalo la mitad que el próximo, y así para los n puntos que forman el mallado, con el objetivo de otorgar un mayor peso de cálculo a la entrada del reactor, donde el gradiente impulsor es mayor y se da la mayor velocidad de formación/desaparición de los compuestos.

Las subrutinas son llamadas continuamente para calcular los parámetros cinéticos que mejor ajusten, primero calculando un error, y luego volviendo a proponer unos nuevos parámetros, por lo que es necesario integrar y resolver el sistema de ODEs, volviendo a iterar. Se itera hasta que el error entre los datos experimentales y los datos obtenidos mediante cálculo por el programa sea menor que una tolerancia propuesta por el usuario.

7.2.1.3. Programa de simulación del reactor

El programa de cálculo de los parámetros cinéticos antes descrito también simula el reactor. Así, el programa de simulación está incorporado en la función de integración “fun_int”, y permite determinar la evolución con el tiempo de la composición de cualquier lump, en cada posición longitudinal del lecho catalítico. Para ello, en primer lugar, la función recoge los datos de entrada del programa principal “prin_cinética” y establece unas condiciones de operación y presión, así como la dimensión del reactor (diámetro y longitud). El esquema cinético propuesto y los valores calculados de los parámetros cinéticos (constante cinética y energía de activación) se consideran en la función derivada “fun_der”, y la simulación es el resultado de la integración de las ecuaciones de conservación de materia de los diferentes lumps, mediante la función “ode15s” (función propia de MATLAB). Finalmente, el programa de simulación genera un archivo “.txt” en el que se recogen los resultados de composición y rendimiento de cada lump i .

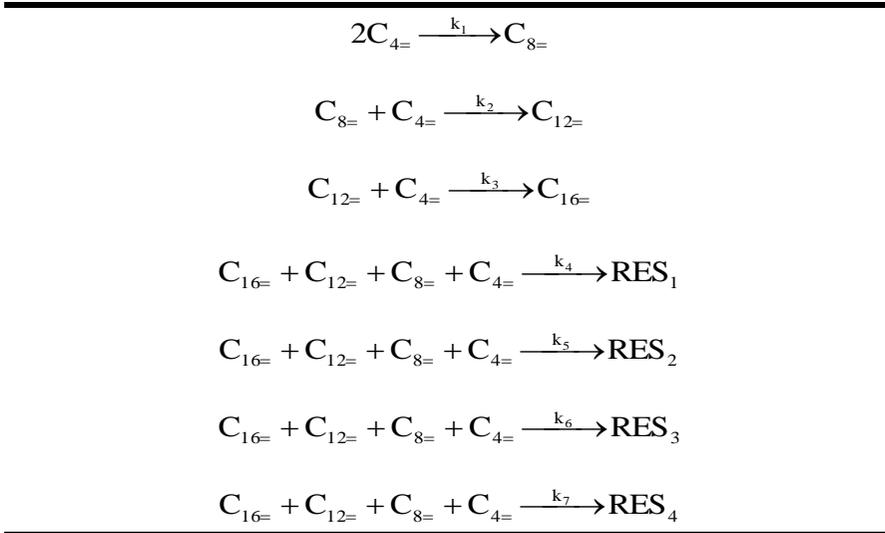
7.2.2. Aplicación de la metodología convencional

Tal como se ha explicado en el Apartado 7.2.1, la metodología del modelado cinético de reacciones en fase gas consiste en la resolución de las ecuaciones de conservación de materia de cada lump del esquema de reacción, considerando la cinética de desactivación, para determinar los parámetros cinéticos correspondientes al mejor ajuste entre concentraciones de los lumps experimentales y calculadas.

7.2.2.1. Esquema de reacción y cinéticas de desactivación

Atendiendo a los antecedentes en la bibliografía (Apartado 7.1) el esquema de reacción propuesto (Tabla 7.1) cumple con los requisitos de representar adecuadamente el conjunto de reacciones implicadas y resultar lo suficientemente sencillo para ser manejado en la simulación del reactor. Así, tras múltiples ensayos, el esquema de reacción considera 8 lumps: (1) butenos ($C_{4=}$); (2) octenos ($C_{8=}$); (3) olefinas de 12 átomos de C ($C_{12=}$); (4) olefinas de 16 átomos de C ($C_{16=}$); (5) hidrocarburos C_3 - C_5 (excluyendo el buteno) denominado RES1; (6) hidrocarburos C_6 , C_7 , C_9 y C_{10} , denominado RES2; (7) hidrocarburos C_{11} , C_{13} y C_{14} , denominado RES3; (8) hidrocarburos C_{15} y C_{16+} , denominado RES4. Los lumps $C_{8=}$, $C_{12=}$, $C_{16=}$ son los productos de oligomerización “directa” de los butenos, mientras que los otros lumps comprenden el resto de productos, derivados de las reacciones secundarias (oligomerización-craqueo, transferencia de hidrógeno).

Tabla 7.1. Esquema de reacción de las etapas correspondientes al modelo cinético propuesto.



Las ecuaciones cinéticas de estas reacciones se han formulado con las siguientes expresiones:

$$r_1 = k_1(P_{C_{4=}})^m a_1 \quad (7.13)$$

$$r_2 = k_2(P_{C_{8=}}P_{C_{4=}})^n a_2 \quad (7.14)$$

$$r_3 = k_3(P_{C_{12=}}P_{C_{4=}})^o a_3 \quad (7.15)$$

$$r_4 = k_4(P_{C_{16=}}P_{C_{12=}}P_{C_{8=}}P_{C_{4=}})^p a_{\text{RES}} \quad (7.16)$$

$$r_5 = k_5(P_{C_{16=}}P_{C_{12=}}P_{C_{8=}}P_{C_{4=}})^q a_{\text{RES}} \quad (7.17)$$

$$r_6 = k_6(P_{C_{16=}}P_{C_{12=}}P_{C_{8=}}P_{C_{4=}})^r a_{\text{RES}} \quad (7.18)$$

$$r_7 = k_7(P_{C_{16=}}P_{C_{12=}}P_{C_{8=}}P_{C_{4=}})^s a_{\text{RES}} \quad (7.19)$$

La propuesta del esquema de reacción de la Tabla 7.1 es consecuencia de un trabajo de comparación de diferentes alternativas y de la calidad del ajuste correspondiente a los

resultados experimentales, de acuerdo con criterios de significancia. El esquema de reacción considera las etapas de dimerización de los $C_{4=}$ (el 1-buteno isomeriza a la entrada del reactor) para formar $C_{8=}$ (etapa 1), la oligomerización de los $C_{4=}$ con los $C_{8=}$ para dar $C_{12=}$ (etapa 2), de estos con los $C_{4=}$ (etapa 3). Las reacciones secundarias tienen como reactantes las olefinas $C_{4=}$, $C_{8=}$, $C_{12=}$ y $C_{16=}$ y los productos de estas reacciones (RES_1 - RES_4 antes definidos) se agrupan en virtud del peso molecular, y, por consiguiente, del orden de volatilidad, lo que facilita la consideración cuantitativa (condicionada por el equilibrio L-G) de la condensación de los lumps. Cabe mencionar que en los lumps RES_1 - RES_4 son muy mayoritarias las olefinas. Además, durante el cálculo se ha determinado que los órdenes de reacción pueden considerarse iguales, sin afectar al ajuste: $p=q=r=s$.

Así, de acuerdo con el esquema de reacción la velocidad de formación de cada lump es calculada con las siguientes expresiones:

$$r_{C_{8=}} = r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7 \quad (7.20)$$

$$r_{C_{12=}} = r_2 - r_3 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7 \quad (7.21)$$

$$r_{C_{16=}} = r_3 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7 \quad (7.22)$$

$$\text{Además, } r_{RES_1} = r_4; r_{RES_2} = r_5; r_{RES_3} = r_6; r_{RES_4} = r_7 \quad (7.23)$$

Para cuantificar la desactivación en las ecs. (7.13)-(7.19), se ha adoptado un modelo de desactivación selectiva, con tres actividades diferentes (a_1 , a_2 y a_3) para considerar el efecto de la deposición de coque en las velocidades de cada una de las etapas de oligomerización directa, y otra actividad (a_{RES}) para las etapas de formación del resto de productos. Para la ecuación cinética de desactivación se ha utilizado una expresión acorde con la expresión general de la ec. (7.7). En el Capítulo 6 se ha determinado con claridad que son las olefinas en fase gas las responsables de la

formación de coque y consiguiente desactivación del catalizador por bloqueo de los microporos. Atendiendo a este resultado, se ha establecido la siguiente expresión de la ecuación cinética de desactivación para las etapas de oligomerización directa:

$$-\frac{da_j}{dt} = k_{dj} P_i a_j^{n_d} \quad (7.24)$$

donde P_i es la presión parcial de los reactantes en la etapa j en la fase gas.

Obsérvese que también se considera una constante de desactivación diferente (k_{dj}) para las velocidades de reacción r_1 , r_2 y r_3 . Por otro lado, se ha considerado que el resto de lumps (r_{RES1} , r_{RES2} , r_{RES3} , r_{RES4}) contribuyen del mismo modo a la desactivación de las etapas de reacción secundarias, con la siguiente expresión de la cinética de desactivación:

$$-\frac{da_{RES}}{dt} = k_{dRES} P_{RES} a_{RES}^{n_d} \quad (7.25)$$

donde P_{RES} es la presión parcial de los lumps RES_1 - RES_4 en la fase gas. El ajuste con esta ecuación es mejor que con otras ensayadas, como la dependiente de la concentración de todos los componentes del medio de reacción. También hay que observar que el orden de desactivación, n_d , es el mismo para las diferentes cinéticas de desactivación.

7.2.2.2. Parámetros cinéticos

Con estas consideraciones y utilizando la metodología de análisis de datos descrita en el Apartado 7.2.1.1 se han obtenido los parámetros cinéticos de mejor ajuste relacionados en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Parámetros cinéticos de la oligomerización de 1-buteno calculados con la metodología convencional para procesos catalíticos en fase gas (sin considerar la condensación).

Constantes cinéticas, $\text{mol}_{\text{CH}_2} (\text{g}_{\text{cat}} \text{ h atm})^{-1}$			Energías de activación, kJ mol^{-1}		
k_1	$5.72 \cdot 10^{-3}$	$\pm 5.17 \cdot 10^{-5}$	E_1	8.16	$\pm 2.42 \cdot 10^{-2}$
k_2	$3.45 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1.49 \cdot 10^{-5}$	E_2	8.00	$\pm 7.73 \cdot 10^{-2}$
k_3	$9.69 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1.25 \cdot 10^{-5}$	E_3	7.53	$\pm 1.59 \cdot 10^{-2}$
k_4	$6.91 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1.13 \cdot 10^{-5}$	E_4	2.42	$\pm 5.04 \cdot 10^{-2}$
k_5	$7.26 \cdot 10^{-4}$	$\pm 4.44 \cdot 10^{-5}$	E_5	7.99	$\pm 8.94 \cdot 10^{-2}$
k_6	$8.35 \cdot 10^{-3}$	$\pm 5.30 \cdot 10^{-5}$	E_6	3.95	$\pm 6.26 \cdot 10^{-2}$
k_7	$9.28 \cdot 10^{-2}$	$\pm 1.39 \cdot 10^{-4}$	E_7	1.30	$\pm 5.38 \cdot 10^{-2}$
k_{d1}	$2.37 \cdot 10^{-1}$	$\pm 1.79 \cdot 10^{-3}$	E_{d1}	3.7	$\pm 2.25 \cdot 10^{-2}$
k_{d2}	$3.91 \cdot 10^{-2}$	$\pm 2.01 \cdot 10^{-3}$	E_{d2}	2.54	$\pm 2.22 \cdot 10^{-2}$
k_{d3}	$3.32 \cdot 10^{-2}$	$\pm 9.13 \cdot 10^{-3}$	E_{d3}	1.48	$\pm 1.32 \cdot 10^{-2}$
k_{dRES}	$2.69 \cdot 10^{-1}$	$\pm 4.71 \cdot 10^{-3}$	E_{dRES}	5.37	$\pm 4.69 \cdot 10^{-2}$
Parámetros adicionales					
$m=n=o=p$				$4.06 \cdot 10^{-1}$	$\pm 1.80 \cdot 10^{-3}$
n_d				6.83	$\pm 1.71 \cdot 10^{-2}$
Error y varianza					
F.O				$5.5 \cdot 10^{-2}$	
σ^2				$5.31 \cdot 10^{-2}$	

También se muestran los valores de la función objetivo error a minimizar, FO (ec. 7.12) y la varianza, calculada como el cociente de la suma de cuadrados de los errores que corresponda a cada caso (SSE) y sus correspondientes grados de libertad (ν):

$$\sigma^2 = \frac{\text{SSE}}{\nu} \quad (7.26)$$

La suma de cuadrados de los errores (SSE) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$SSE = \sum_{i=1}^{n_l} \left[\sum_{n=1}^{n_{e,0}} (y_{i,n}^{0*} - y_{i,n}^0)^2 + \sum_{n=1}^{n_{e,d}} (y_{i,n}^{t*} - y_{i,n}^t)^2 \right] \quad (7.27)$$

Los grados de libertad se definen como:

$$v = n_{exp} \cdot n_l - q \quad (7.28)$$

donde q es el número de parámetros cinéticos a estimar.

7.2.2.3. Ajuste a los resultados experimentales

En la Figura 7.8 se comparan los resultados calculados con el modelo cinético y los valores experimentales de la fracción molar de los lumps a la salida del reactor (referida al número de átomos de carbono contenidos), para las diferentes condiciones experimentales estudiadas. Se observa un mal ajuste generalizado, atribuible a la no consideración de las circunstancias antes indicadas: i) condensación de productos; i) variación de la presión con la posición longitudinal del reactor, e igualmente; iii) variación de la velocidad lineal de los gases.

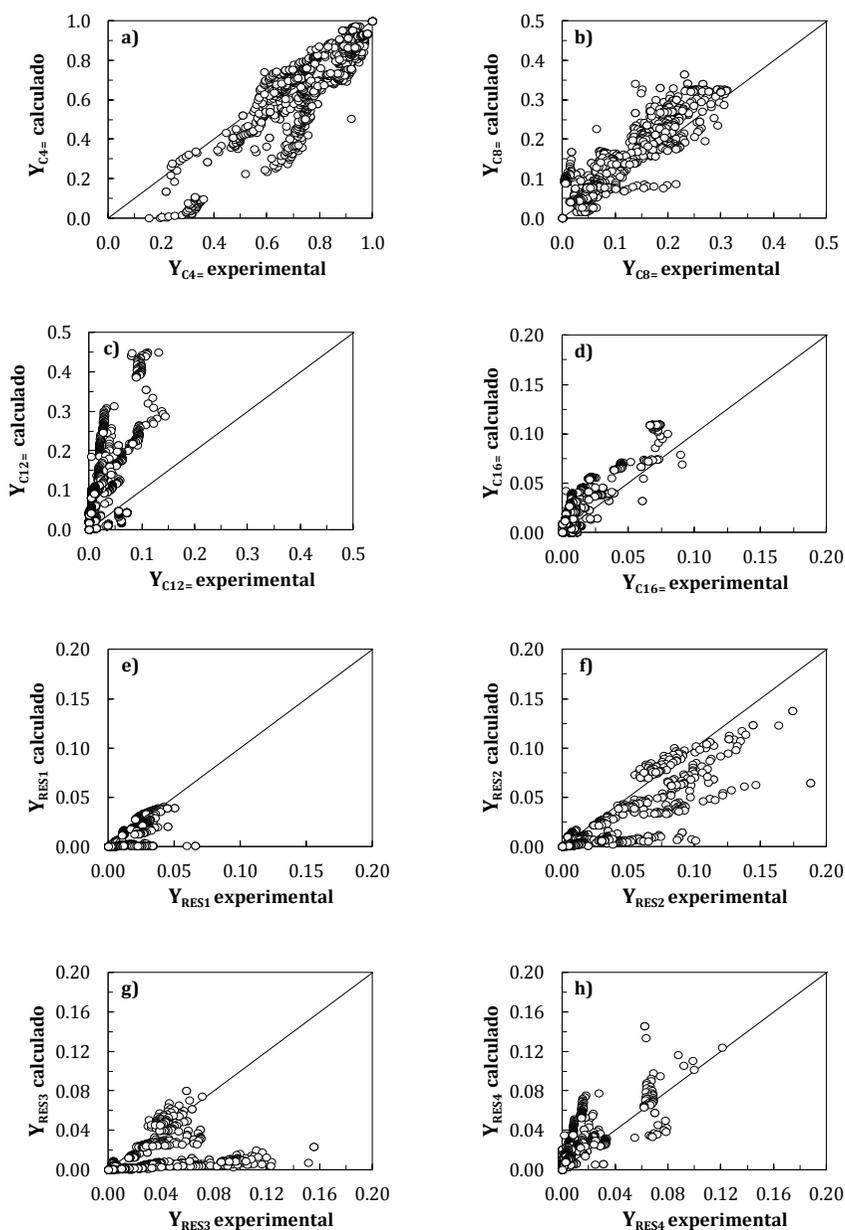


Figura 7.8. Comparación de valores de las fracciones molares en el medio de reacción, calculados con el modelo cinético convencional (sin considerar la condensación) y los valores experimentales, de los lumps de olefinas C_4 (a), C_8 (b), C_{12} (c) y C_{16} (d), y resto de hidrocarburos, RES1 (e), RES2 (f), RES3 (g) y RES4 (h).

7.3. MODELO CINÉTICO PROPUESTO (CONSIDERACIÓN DE LA CONDENSACIÓN)

Tras un prolongado intento de ajustar los resultados con la metodología descrita en el Apartado 7.2, se comprobó que el ajuste era aceptable para los resultados a 1.5 bar pero no para 40 bar, debido a carencias de la metodología, bien establecida para reacciones en fase gas, pero que no considera la formación de productos líquidos y el efecto de la presión y de la temperatura en la composición de las fases gas y líquida en el reactor. Así, es evidente experimentalmente la presencia de productos líquidos durante la reacción, que mojan la superficie del catalizador. De hecho, las partículas están empapadas al terminar la reacción a pesar del tratamiento de barrido con N₂ realizado a la temperatura de reacción. Esta condensación de componentes del medio de reacción se ha cuantificado mediante un estudio de simulación (con el software PRO II v. 9.4), que ha puesto de manifiesto que trabajando por encima de 1.5 bar es importante la fracción de productos en fase líquida.

Cabe plantearse, por tanto, la necesidad de considerar el equilibrio L-G como condicionante de las etapas cinéticas, porque la reactividad de los compuestos en fase líquida será previsiblemente muy inferior a la de los compuestos gaseosos. Así mismo, la condensación de productos disminuirá el caudal de gases. Estas circunstancias reales de la oligomerización han sido consideradas en esta tesis, integrándolas y adecuando con ellas a la oligomerización la metodología descrita en el Apartado 7.2.

7.3.1. Metodología

La metodología de cálculo de los parámetros cinéticos ha consistido en la resolución de los balances de materia globales e individuales (para cada lump *i*) para la fase gas y para la fase líquida en un elemento del reactor de longitud *dl*.

7.3.1.1. Balance de materia global

En la Tabla 7.3 se resumen los diferentes términos del balance de materia global para la fase gas y la fase líquida, en un elemento diferencial de volumen del reactor (Figura 7.9). Los términos del balance son: entrada y salida (incluyendo el flujo por convección y dispersión), generación, condensación y acumulación. Nótese que ahora el balance no se plantea en función del flujo molar de carbono, sino en función del flujo molar total, considerando la elevada disminución del número de moles en el medio de reacción.

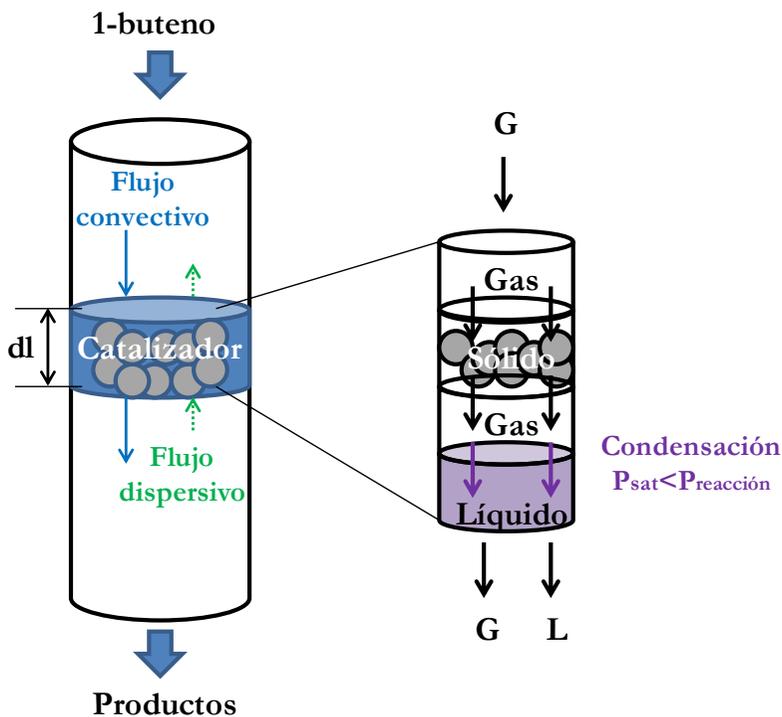


Figura 7.9. Términos del balance de materia en un elemento diferencial de volumen del reactor.

Tabla 7.3. Elementos del balance global en kmol h⁻¹.

Término	Fase Gas	Fase líquida
Entrada (Convección)	$F_G = \frac{SPv_g}{RT}$	$F_L = \frac{Sv_l\rho_l}{\sum_{i=1}^n(x_i * Pm_i)} = \frac{Sv_l\rho_l}{\bar{Pm}}$
Entrada (Dispersión)	$\frac{SP}{RT} \sum_{i=1}^n \left(-D_e \frac{\partial y_i}{\partial l} \right)$	$\frac{S\rho_l}{\bar{Pm}} \sum_{i=1}^n \left(-D_e \frac{\partial x_i}{\partial l} \right)$
Salida (Convección)	$F_G + \frac{\partial F_G}{\partial l} dl =$ $= \frac{SPv_g}{RT} + \frac{S}{RT} \frac{\partial(Pv_g)}{\partial l} dl$	$F_L + \frac{\partial F_L}{\partial l} dl =$ $= \frac{Sv_l\rho_l}{\bar{Pm}} + S\rho_l \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{v_l}{\bar{Pm}} \right) dl$
Salida (Dispersión)	$\frac{SP}{RT} \left\{ \sum_{i=1}^n \left(-D_e \frac{\partial y_i}{\partial l} \right) + \right.$ $\left. + \frac{\partial}{\partial l} \left[\sum_{i=1}^n \left(-D_e \frac{\partial y_i}{\partial l} \right) \right] \right\} dl$	$\frac{S\rho_l}{\bar{Pm}} \sum_{i=1}^n \left(-D_e \frac{\partial x_i}{\partial l} \right)$ $+ \frac{S\rho_l}{\bar{Pm}} \frac{\partial}{\partial l} \left[\sum_{i=1}^n \left(-D_e \frac{\partial x_i}{\partial l} \right) \right] dl$
Generación	$\sum_{i=1}^n r_i \rho_b S dl$	-
Condensación	$-S \sum_{i=1}^n K_i a (P y_i -$ $PK_{eq,i} x_i) dl$	$S \sum_{i=1}^n K_i a (P y_i - PK_{eq,i} x_i) dl$
Acumulación	$\frac{\epsilon_b S}{RT} \frac{\partial P}{\partial t} dl$	$\frac{S\rho_l}{\bar{Pm}} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} dl$

En los términos de la Tabla 7.3 F_G y F_L son los caudales molares totales de la fase gaseosa y líquida, respectivamente; v_g y v_l , la velocidad lineal del gas y del líquido; x_i , la fracción líquida del componente i ; ρ_l , $\bar{\rho}_l$, la densidad del líquido; Pm_i y \bar{Pm} , el peso molecular del componente i y el peso molecular medio de la fracción líquida; K_i , la constante de condensación para el componente i ; a , el área interfacial (en m² m⁻³); $K_{eq,i}$ la constante de equilibrio; ϕ_l la fracción en volumen del líquido en el espacio sin sólido; y x_i , la fracción molar del componente i en el líquido.

El balance global para la fase gas es:

$$-\frac{S}{RT} \frac{\partial(Pv_g)}{\partial l} dl + \frac{SP}{RT} \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial l} \left(D_e \frac{\partial y_i}{\partial l} \right) dl + \sum_{i=1}^n r_i \rho_b S dl - S \sum_{i=1}^n K_i a (P y_i - PK_{eq,i} x_i) dl = \frac{\epsilon_b S}{RT} \frac{\partial P}{\partial t} dl \quad (7.29)$$

Multiplicando por (RT/S) y agrupando términos:

$$\frac{\partial}{\partial l} \left\{ -(Pv_g) + P \sum_{i=1}^n \left(D_e \frac{\partial y_i}{\partial l} \right) \right\} + \sum_{i=1}^n r_i \rho_b RT - \sum_{i=1}^n K_i a (P y_i - PK_{eq,i} x_i) RT = \epsilon_b \frac{\partial P}{\partial t} \quad (7.30)$$

El balance global para la fase líquida:

$$-S \rho_l \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{v_l}{\bar{P}_m} \right) dl + \frac{S \rho_l}{\bar{P}_m} \frac{\partial}{\partial l} \left[\sum_{i=1}^n \left(-D_e \frac{\partial x_i}{\partial l} \right) \right] dl + S \sum_{i=1}^n K_i a (P y_i - PK_{eq,i} x_i) dl = \frac{S \rho_l}{\bar{P}_m} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} dl \quad (7.31)$$

Multiplicando por $\bar{S} \bar{P}_m / \rho_l$ y agrupando términos:

$$\frac{\partial}{\partial l} \left\{ -v_l + \sum_{i=1}^n \left(D_e \frac{dx_i}{dl} \right) \right\} + \sum_{i=1}^n K_i a (P y_i - PK_{eq,i} x_i) \frac{\bar{P}_m}{\rho_l} = \frac{\partial \phi_l}{\partial t} \quad (7.32)$$

Como condiciones de contorno, a la entrada del reactor ($l=0$) se considera que $F_G=F_{G0}$ y $F_L=0$; mientras que a la salida ($l=L$) $\frac{\partial \phi_L}{\partial l} = 0$.

Las condiciones iniciales son $v_g = v_{g0}$ y $v_l = 0$

7.3.1.2. Balances de materia individuales

De igual manera, en la Tabla 7.4 se resumen los términos del balance de materia individual para cada componente i en la fase gas y líquida.

Tabla 7.4. Elementos del balance individual del lump i en kmol h^{-1} .

Término	Fase Gas	Fase líquida
Entrada (Convección)	$F_{Gi} = \frac{SPy_i v_g}{RT}$	$F_{Li} = \frac{Sv_l \rho_l x_i}{\bar{P}_m}$
Entrada (Dispersión)	$\frac{SP}{RT} \left(-D_e \frac{\partial y_i}{\partial l} \right)$	$\frac{S\rho_l}{\bar{P}_m} \left(-D_e \frac{\partial x_i}{\partial l} \right)$
Salida (Convección)	$F_{Gi} + \frac{\partial F_{Gi}}{\partial l} dl$ $= \frac{SPy_i v_g}{RT} + \frac{S}{RT} \frac{\partial (Py_i v_g)}{\partial l} dl$	$F_{Li} + \frac{\partial F_{Li}}{\partial l} dl$ $= \frac{Sv_l \rho_l x_i}{\bar{P}_m} + S\rho_l \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{v_l x_i}{\bar{P}_m} \right) dl$
Salida (Dispersión)	$\frac{SP}{RT} \left\{ - \left(D_e \frac{\partial y_i}{\partial l} \right) + \frac{\partial}{\partial l} \left(-D_e \frac{\partial y_i}{\partial l} \right) dl \right\}$	$\frac{S\rho_l}{\bar{P}_m} \left[\left(-D_e \frac{\partial x_i}{\partial l} \right) \right] + \frac{S\rho_l}{\bar{P}_m} \frac{\partial}{\partial l} \left(-D_e \frac{\partial x_i}{\partial l} \right) dl$
Generación	$r_i \rho_b S dl$	-
Condensación	$-SK_i a (Py_i - PK_{eq,i} x_i) dl$	$SK_i a (Py_i - PK_{eq,i} x_i) dl$
Acumulación	$\frac{\varepsilon_b S}{RT} \frac{\partial (Py_i)}{\partial t} dl$	$\frac{S\rho_l}{\bar{P}_m} \frac{\partial (\varphi_l x_i)}{\partial t} dl$

El balance del componente i en la fase gas tras reordenar los términos es:

$$\frac{\partial}{\partial l} \left\{ -(Py_i v_g) + P \left(D_e \frac{\partial y_i}{\partial l} \right) \right\} + r_i \rho_b RT - K_i a (Py_i - PK_{eq,i} x_i) RT = \varepsilon_b P \frac{\partial y_i}{\partial t} + \varepsilon_b Y_i \frac{\partial P}{\partial t} \quad (7.33)$$

El balance de i en la fase líquida es:

$$\frac{\partial}{\partial l} \left\{ -v_l x_i + D_e \frac{\partial x_i}{\partial l} \right\} + K_i a (Py_i - PK_{eq,i} x_i) \frac{\bar{P}_m}{\rho_l} = (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial (\varphi_l x_i)}{\partial t} \quad (7.34)$$

De forma análoga al Apartado 7.2.1.1 en este caso el vector de variables \mathbf{u} vendrá definido por:

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} \mathbf{y}_i \\ \mathbf{a}_j \\ P \\ \mathbf{x}_i \\ \varphi_1 \end{bmatrix} \quad (7.35)$$

El vector de velocidad \mathbf{r}_L es el definido en la ec. (7.1).

Cabe señalar que en las ecs. (7.32) y (7.34) no hay término de reacción, porque se considera que la reacción solo implica a los componentes en fase gas. Por otro lado, las constantes de condensación K_{ia} (determinadas mediante expresiones empíricas) son 10^3 veces mayores que las constantes cinéticas, por lo que el equilibrio L-G se alcanza muy rápidamente.

En las ecs. (7.33) y (7.34) la distribución de i en las fases gas y líquida está determinada por la constante de equilibrio L-G:

$$K_{eq,i} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \varphi_{i,l}}{\varphi_{i,g}} \quad (7.36)$$

donde $\varphi_{i,g}$ y $\varphi_{i,l}$ son los coeficientes de fugacidad de i en fase gas y líquida, respectivamente. γ_i es el coeficiente de actividad, que depende de la composición del líquido. Estos términos se determinan mediante métodos termodinámicos bien establecidos (Lizarraga, 2016). Así, los valores de las constantes de equilibrio L-G de los principales lumps a 200 °C y 40 bar son:

$$K_{eq,C4} = 104.57$$

$$K_{eq,C8} = 11.57$$

$$K_{eq,C12} = 1.33$$

$$K_{eq,C16} = 0.16$$

$$K_{eq,resto} = 12.02 \text{ (considerando al resto como octeno, con longitud de cadena similar a la media de este lump)}$$

La relación entre la presión, P , y la velocidad del gas, v_g , está establecida por la ecuación de Ergun:

$$\Delta P = \frac{150(1 - \varepsilon_b)\mu v_g L}{g_c \varepsilon_b^3 d_p^2 \rho} + \frac{1.75(1 - \varepsilon_b)v_g^2 L}{g_c \varepsilon_b^3 d_p} \quad (7.37)$$

Para el tamaño de partícula de catalizador utilizado y conociendo que el diámetro del reactor es de 0.01 m, se ha establecido una porosidad del lecho $\varepsilon_b=0.5$ (Levenspiel, 1993).

En las condiciones de reacción puede despreciarse el segundo término, lo que permite calcular la presión en una posición longitudinal l con la expresión:

$$P_l = P_{l=0} + \Delta P \frac{(L - l)}{L} = P_{l=0} + \frac{150(1 - \varepsilon_b)\mu v_g L}{g_c \varepsilon_b^3 d_p^2 \rho} (L - l) \quad (7.38)$$

Las condiciones de contorno para la fase gas son las mismas que las definidas en las ecs. (7.8) y (7.9), mientras que para la fase líquida, a la entrada del reactor ($l=0$) se asume que:

$$x_i = x_{i0} + \frac{De_1}{v_{0l}} \left(\frac{\partial x_i}{\partial l} \right)_{l=0} \quad (7.39)$$

Y a la salida ($l=L$):

$$\frac{\partial \varphi_L}{\partial l} = 0 \quad (7.40)$$

Para las condiciones iniciales se asume que $y_i = x_i = 0$.

Además, la cinética de desactivación se ha formulado igual que para el modelo convencional en el Apartado 7.2.2.1.

En la Figura 7.10 se muestra un diagrama de bloques con las etapas de cálculo de los parámetros cinéticos, termodinámicos, presión y velocidad del gas.

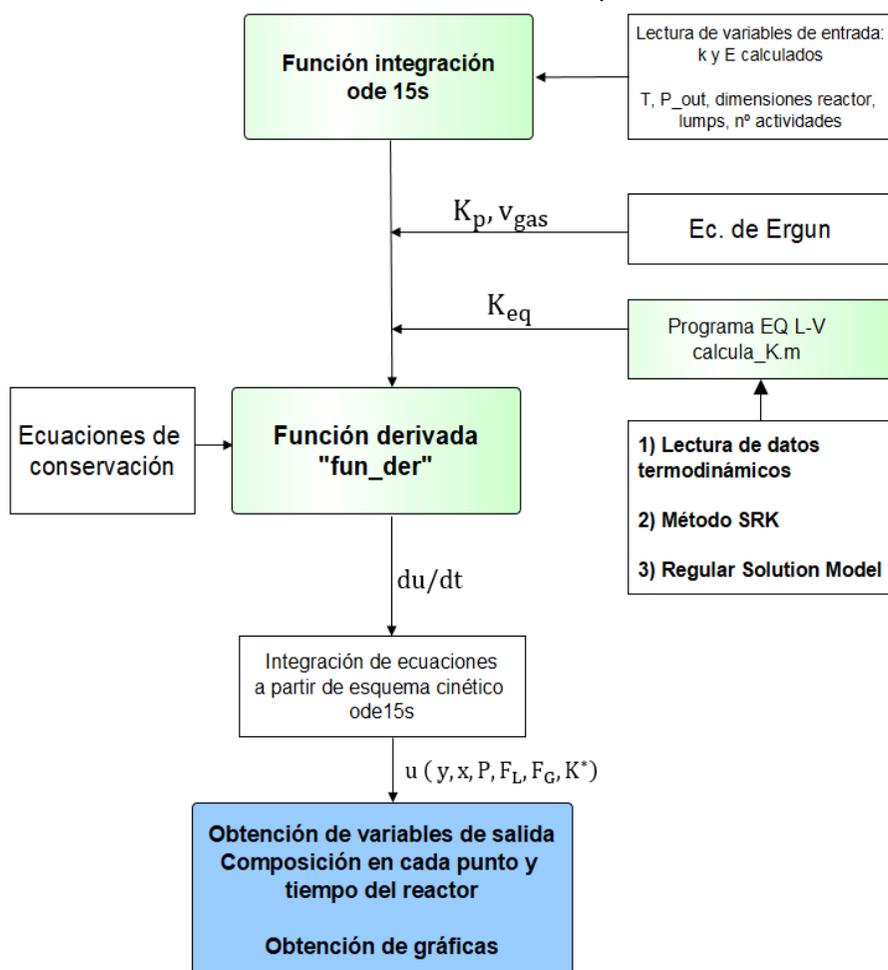


Figura 7.10. Diagrama de bloques del cálculo de los parámetros del modelo cinético, considerando la condensación de productos de reacción.

7.3.2. Importancia de la condensación

En la Figura 7.11 se muestra la fracción del medio de reacción (referida a átomos de carbono contenidos) que se estima con el programa de cálculo que está en fase líquida en una posición longitudinal del reactor, en un diagrama tridimensional en función de la presión y de la temperatura (Figura 711a) y en un mapa de

isocuantas de esta fracción (Figura 7.11b). Los resultados corresponden a la salida del reactor, para unos valores determinados de las condiciones de reacción y del tiempo (estado pseudoestable del catalizador). Estos resultados sirven de ejemplo de la importancia de la condensación y de cómo se considera la misma en el modelado cinético, teniendo en cuenta su dependencia con las condiciones de reacción y por tanto con el avance de esta a lo largo del reactor y con el transcurso del tiempo.

Como se ha dicho anteriormente, el programa de simulación del reactor considera el efecto de esta condensación en la presión y en la velocidad del gas del medio de reacción. La variación de la presión con la posición longitudinal es muy pequeña, y la presión tampoco cambia apenas con el tiempo (si bien se han considerado constantes las propiedades del lecho), como se observa en la Figura 7.12a, correspondiente a 200 °C y 40 bar (a la salida del reactor). Además, la ec. (7.37) permite calcular la velocidad del gas, v_g en cualquier posición del reactor, a partir de la presión, determinada por resolución de la ec. (7.38). En la Figura 7.12b se observa la importante disminución de la velocidad del gas con la posición longitudinal en el reactor, debido a la condensación de componentes del medio de reacción. En ambas figuras es notable el efecto de la desactivación en las primeras horas de reacción, efecto muy atenuado posteriormente e insignificante después de 10 h (periodo pseudoestable del catalizador).

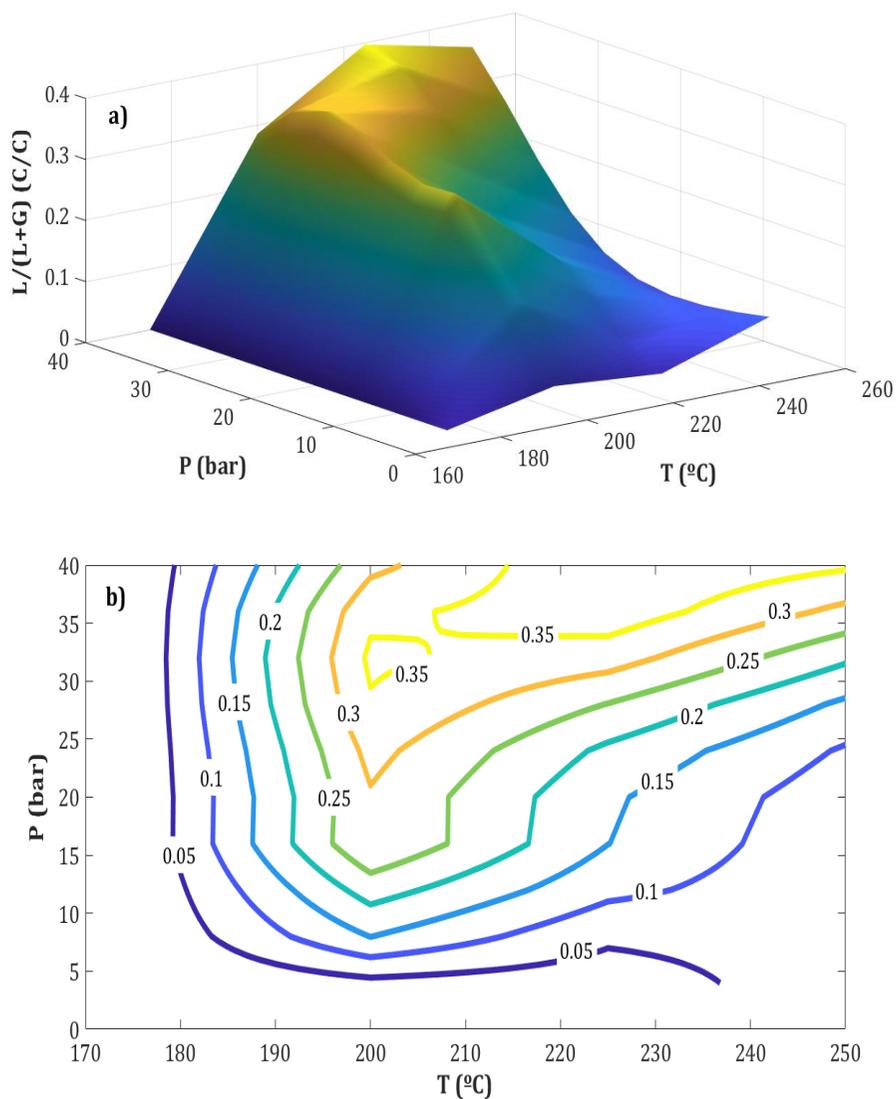


Figura 7.11. Relación de la fracción de componentes del medio de reacción en fase líquida, en átomos de carbono, con la presión y la temperatura de reacción (a), y curvas isocuantas de esta fracción (b). Condiciones de reacción: y_B , 70 %; tiempo espacial, $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo, 10 h.

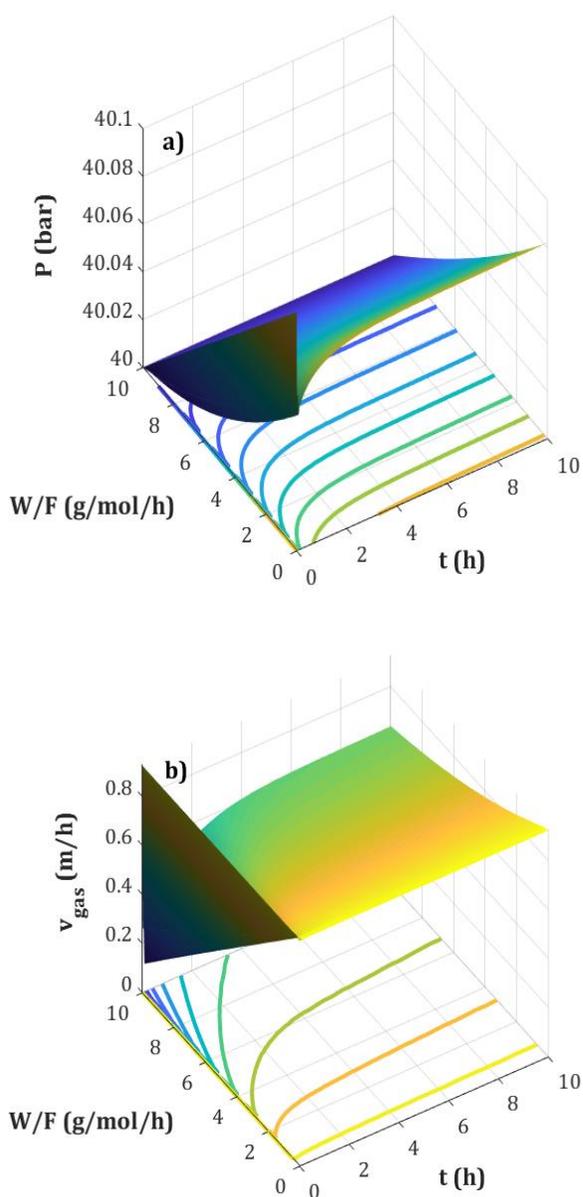


Figura 7.12. Evolución de la presión (a) y velocidad del gas (b) con el tiempo espacial y con el tiempo. Condiciones de reacción: 200 °C; 40 bar; y_B , 70 %.

7.3.3. Parámetros cinéticos

Utilizando la metodología de análisis de datos descrita en el Apartado 7.3.1 se han obtenido los parámetros cinéticos de mejor ajuste relacionados en la Tabla 7.5. Cabe señalar que la función objetivo error tiene un valor ($1.4 \cdot 10^{-2}$), muy inferior al del ajuste con el modelo G-S convencional ($5.5 \cdot 10^{-2}$).

Las reacciones catalíticas heterogéneas tienen en muchas ocasiones energías de activación bajas, que se explican por la complejidad del mecanismo de reacción y por tanto por corresponder a energías de activación “aparentes” condicionadas por las energías de activación de diferentes etapas del mecanismo y por los calores de adsorción de los intermedios de reacción. En este caso los valores son muy bajos, lo que debe interpretarse por un papel muy importante de las etapas de adsorción de los oligómeros y también por las importantes limitaciones difusionales en los canales de la zeolita. En la Tabla 7.5 se observa que los valores de las energías de activación son similares para las etapas de reacción 1, 2, 3 y 5 del esquema de la Tabla 7, que corresponden a la formación directa de las olefinas $C_{8=}$, $C_{12=}$ y $C_{16=}$ y a la formación indirecta de hidrocarburos C_6-C_{10} (mayoritariamente olefinas) mediante reacciones secundarias (principalmente oligomerización/craqueo). Estas energías de activación son mayores que las correspondientes al resto de etapas de reacciones secundarias.

En cuanto al orden de las constantes de reacción a la temperatura de referencia, es el opuesto, siendo mayores las constantes cinéticas de formación indirecta de olefinas ($k_6 > k_5 > k_4 > k_7$) que las de formación directa, donde $k_1 > k_2 > k_3$, que pone de manifiesto que las reacciones de oligomerización son más lentas a medida que aumenta el peso molecular de la olefina formada.

Tabla 7.5. Parámetros cinéticos de la oligomerización de 1-buteno calculados considerando la condensación de componentes del medio de reacción.

Constantes cinéticas, $\text{mol}_{\text{CH}_2} (\text{g}_{\text{cat}} \text{ h atm})^{-1}$			Energías de activación, kJ mol^{-1}		
k_1	$4.90 \cdot 10^{-3}$	$\pm 3.48 \cdot 10^{-5}$	E_1	7.87	$\pm 2.12 \cdot 10^{-2}$
k_2	$1.58 \cdot 10^{-3}$	$\pm 2.05 \cdot 10^{-5}$	E_2	8.00	$\pm 5.20 \cdot 10^{-2}$
k_3	$9.71 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1.33 \cdot 10^{-5}$	E_3	7.47	$\pm 9.05 \cdot 10^{-2}$
k_4	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$\pm 2.96 \cdot 10^{-4}$	E_4	2.42	$\pm 1.07 \cdot 10^{-1}$
k_5	$5.40 \cdot 10^{-2}$	$\pm 6.19 \cdot 10^{-4}$	E_5	7.96	$\pm 1.84 \cdot 10^{-1}$
k_6	$9.45 \cdot 10^{-2}$	$\pm 7.30 \cdot 10^{-4}$	E_6	3.96	$\pm 1.12 \cdot 10^{-1}$
k_7	$5.27 \cdot 10^{-2}$	$\pm 2.79 \cdot 10^{-4}$	E_7	1.30	$\pm 4.98 \cdot 10^{-2}$
k_{d1}	$2.40 \cdot 10^{-1}$	$\pm 9.97 \cdot 10^{-3}$	E_{d1}	3.73	$\pm 1.72 \cdot 10^{-1}$
k_{d2}	$4.02 \cdot 10^{-2}$	$\pm 6.39 \cdot 10^{-4}$	E_{d2}	2.55	$\pm 6.56 \cdot 10^{-2}$
k_{d3}	$3.33 \cdot 10^{-2}$	$\pm 1.12 \cdot 10^{-3}$	E_{d3}	1.49	$\pm 3.21 \cdot 10^{-2}$
k_{dRES}	$2.73 \cdot 10^{-1}$	$\pm 2.15 \cdot 10^{-3}$	E_{dRES}	5.42	$\pm 4.55 \cdot 10^{-2}$
Parámetros adicionales					
m			$3.30 \cdot 10^{-1}$		$\pm 1.32 \cdot 10^{-3}$
n			$4.76 \cdot 10^{-1}$		$\pm 3.64 \cdot 10^{-3}$
o			$4.03 \cdot 10^{-1}$		$\pm 4.46 \cdot 10^{-3}$
p			$4.08 \cdot 10^{-1}$		$\pm 4.30 \cdot 10^{-3}$
n_d			6.9757		$\pm 1.70 \cdot 10^{-2}$
Error y varianza					
F.O			$1.41 \cdot 10^{-2}$		
σ^2			$8.79 \cdot 10^{-3}$		

Atendiendo a los valores de las energías de activación de las cinéticas de desactivación, que son también muy pequeños, el orden es $E_{dRES} > E_{d1} > E_{d2} > E_{d3}$, lo que pone de manifiesto una mayor incidencia de la temperatura en la desactivación de las reacciones de oligomerización/craqueo de formación indirecta de productos, mientras que el efecto de la temperatura es menor en la desactivación de la formación directa de olefinas y tanto menor

cuanto mayor es el peso molecular de estas. El orden de las constantes de desactivación es: $k_{d1} > k_{dRES} > k_{d2} > k_{d3}$, que indica el orden de la velocidad de desactivación de las diferentes etapas, de forma que la desactivación afecta en menor medida a las oligomerizaciones que dan lugar a olefinas superiores.

7.3.4. Ajuste a los resultados experimentales

En la Figura 7.13 se comparan los resultados calculados con el modelo cinético y los valores experimentales de la fracción molar de los lumps a la salida del reactor (referida al número de átomos de carbono contenidos), para las diferentes condiciones experimentales estudiadas.

La bondad del ajuste logrado con el modelo cinético propuesto considerando la condensación se pone de manifiesto con mayor claridad en las Figuras 7.14 y 7.15, en las que se muestra la evolución con el tiempo espacial y con el tiempo de reacción de los valores experimentales (puntos) y calculados (líneas) de los rendimientos de las diferentes agrupaciones de productos, para diferentes condiciones experimentales tomadas como ejemplo. Se han agrupado todos los productos en 4 grandes lumps para la comparación, siendo el ajuste bueno tanto para los resultados a 1.5 bar como a 40 bar.

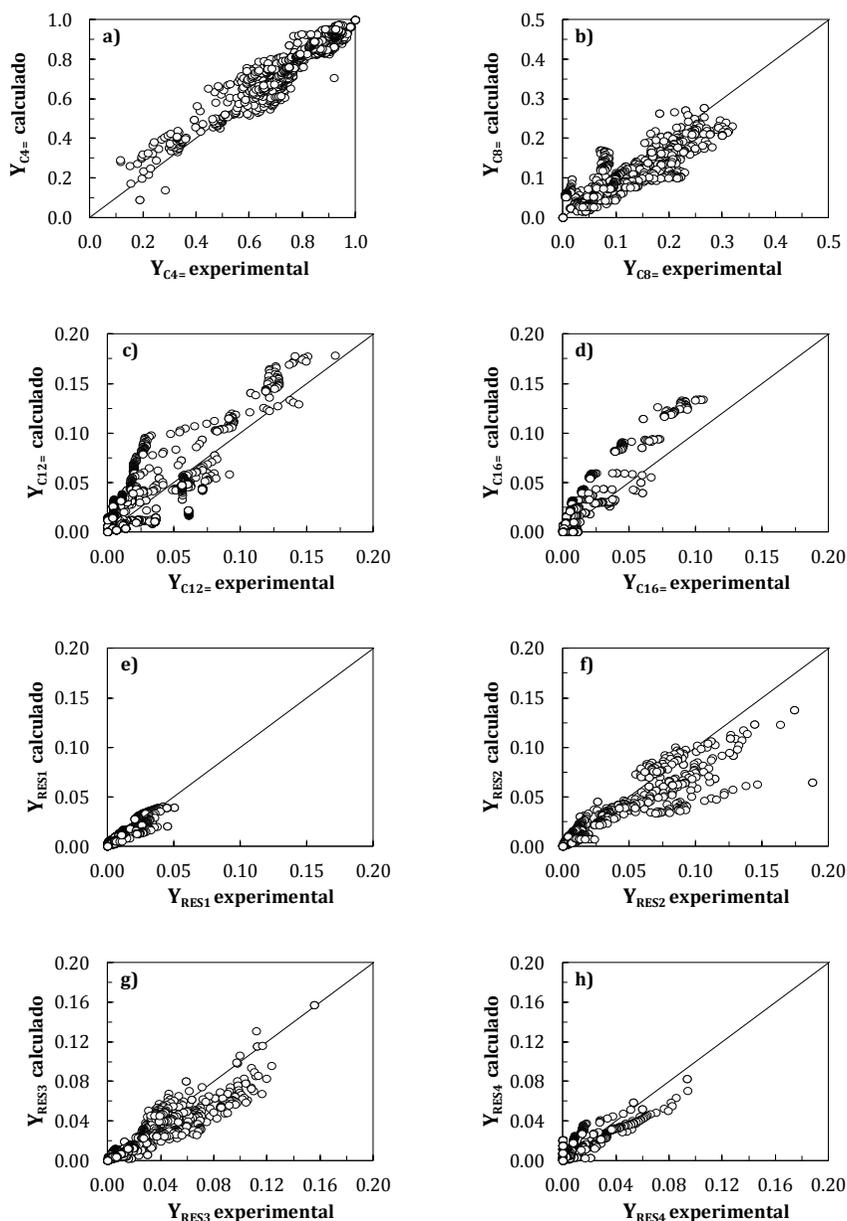


Figura 7.13. Comparación de valores de las fracciones molares en el medio de reacción, calculados considerando la condensación y los valores experimentales, de los lumps de olefinas $C_{4=}$ (a), $C_{8=}$ (b), $C_{12=}$ (c) y $C_{16=}$ (d), y resto de hidrocarburos, RES_1 (e), RES_2 (f), RES_3 (g) y RES_4 (h).

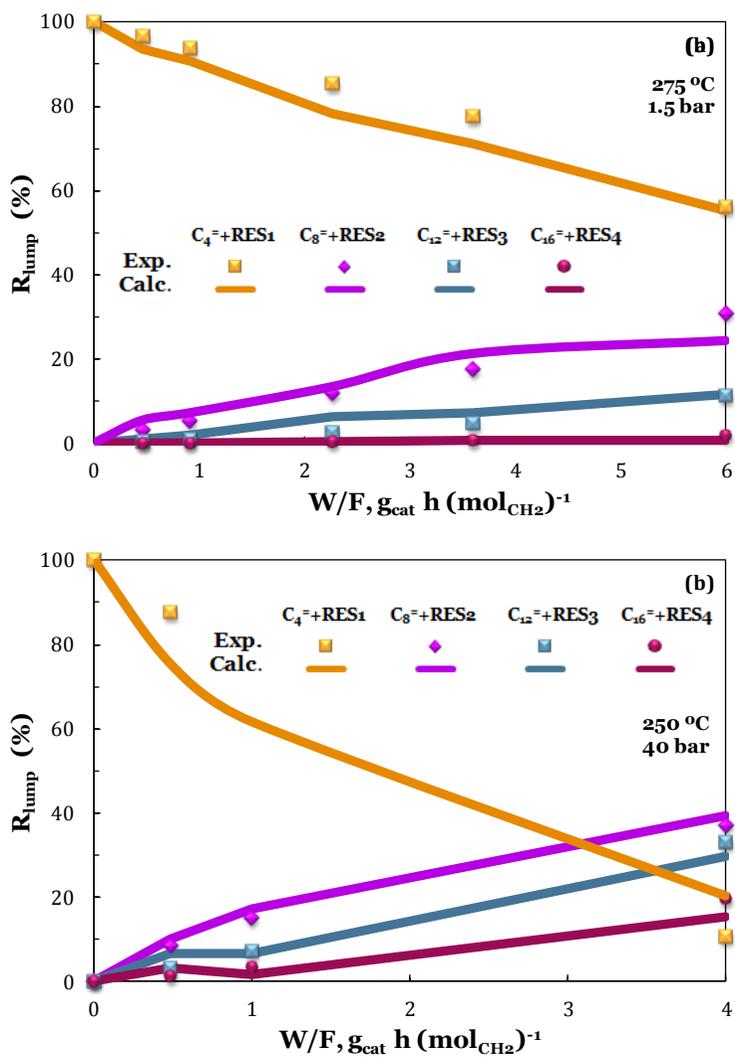


Figura 7.14. Comparación de los valores experimentales (puntos) y calculados (líneas) de evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de los diferentes lumps del esquema cinético de reacción, para diferentes condiciones de reacción.

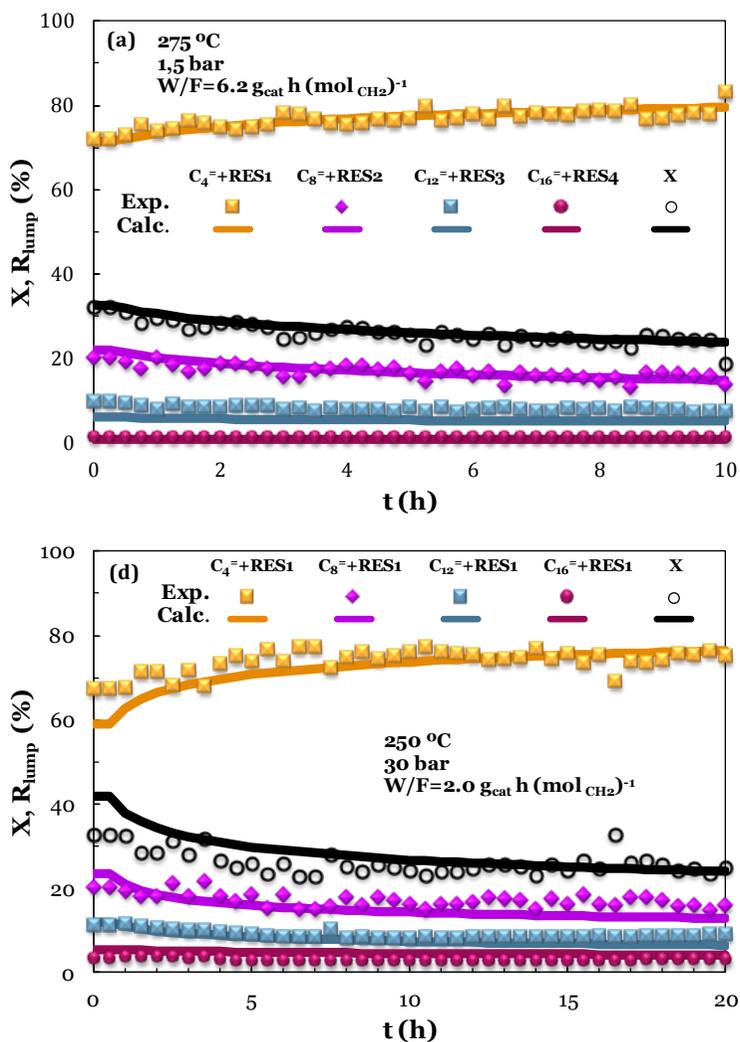


Figura 7.15. Comparación de valores experimentales (puntos) y calculados (líneas) de evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de los diferentes lumps del esquema cinético de reacción, para diferentes condiciones de reacción.

7.4. SIMULACION Y OPTIMIZACIÓN

La disponibilidad de un modelo de diseño del reactor permite simular el proceso, con el objetivo de su optimización o para realizar estudios encaminados al aumento de escala. Para mostrar la capacidad del programa de simulación, se ha utilizado en el cálculo de la conversión de butenos y rendimientos de nafta (C_5 - C_{11}), jet fuel (C_8 - C_{20}) y gasoil (C_{12} - C_{20}). En las Figuras 7.17-7.20 se muestran estos resultados, para un amplio intervalo de valores de la temperatura y presión. Los resultados corresponden a las siguientes condiciones de reacción: y_B , 70 %; tiempo espacial, $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo, 1 h. Las gráficas a dan una visión tridimensional de los resultados y las b muestran las curvas isocuantas de cada una de las magnitudes estudiadas. En el Anexo H se muestran los resultados correspondientes a 10 h, que son condiciones en las que el catalizador es estable.

De acuerdo con los resultados experimentales en el Capítulo 4, el modelo predice un notable aumento de la conversión de los butenos al aumentar la temperatura, que se va atenuando al aumentar la presión (Figura 7.16a). Igualmente, la conversión aumenta al aumentar la presión, pero este aumento es menos pronunciado, y a su vez se atenúa al aumentar la temperatura. En consecuencia, en las condiciones estudiadas se alcanza prácticamente la conversión completa (98 %) a 200 °C y 40 bar y a 250 °C y solo 10 bar (Figura 7.16b).

El rendimiento de nafta también aumenta exponencialmente al aumentar la temperatura (Figura 7.17a), lo que es efectivo por encima de 190 °C. Sin embargo, el efecto de la presión es muy pequeño. El máximo rendimiento (30 %) se obtiene incluso a una presión reducida (5-20 bar) y a 250 °C (7.17b).

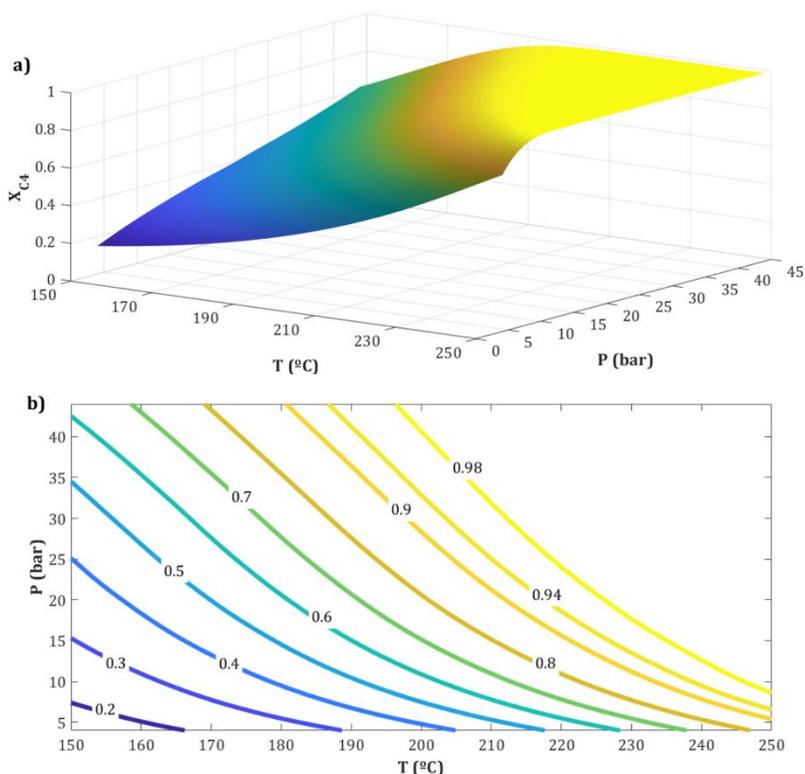


Figura 7.16. Simulación de la evolución de la conversión de butenos con la presión y temperatura (a) y mapas de contorno de esta conversión (b). Condiciones de reacción: y_B , 70 %; tiempo espacial, $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo, 1 h.

El rendimiento de jet fuel también aumenta al aumentar la temperatura, pero hasta 10 bar. Para presiones superiores pasa por un máximo, que se alcanza a una temperatura menor al aumentar la presión (Figura 7.18a). Igualmente, este rendimiento también aumenta al aumentar la presión hasta 190 $^{\circ}\text{C}$ y para temperaturas superiores pasa un máximo, que corresponde a una presión menor al aumentar la temperatura. Como consecuencia de estos efectos, el máximo rendimiento (60 %) se alcanza a una temperatura intermedia (220 $^{\circ}\text{C}$) y una presión intermedia (25 bar) (Figura 7.18b).

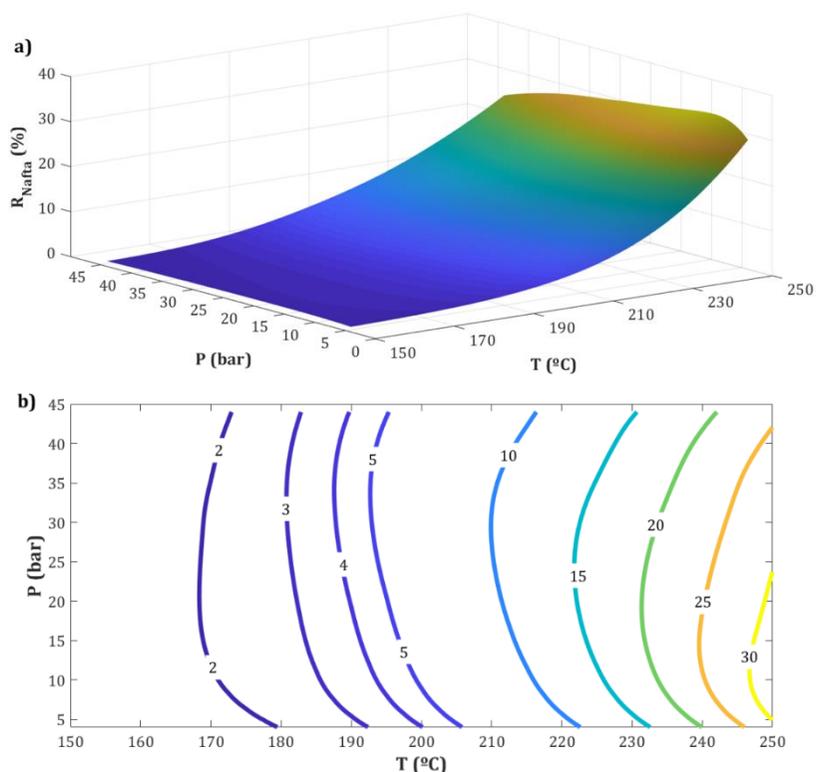


Figura 7.17. Simulación de la evolución del rendimiento de nafta con la presión y temperature (a) y mapas de contorno de este rendimiento (b). Condiciones de reacción: y_B , 70 %; tiempo espacial, $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo, 1 h.

La tendencia del rendimiento de gasoil es similar a la del jet fuel, si bien el programa tiene una peor definición (Figura 7.19a). Las condiciones óptimas son también similares, con el máximo rendimiento (13 %) en torno a 215 °C y 24 bar (Figura 7.19b).

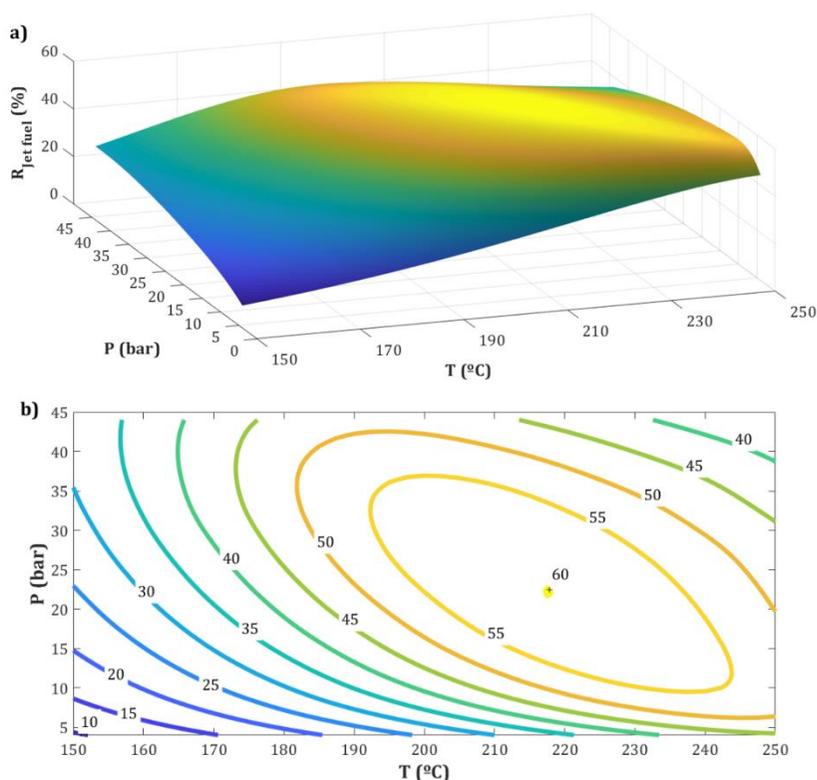


Figura 7.18. Simulación de la evolución del rendimiento de jet fuel con la presión y temperature (a) y mapas de contorno de este rendimiento (b). Condiciones de reacción: $y_{\text{B}}, 70 \%$; tiempo espacial, $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo, 1 h.

Comparando los resultados de las Figura 7.16-7.19 para $t = 1$ h con los homónimos del Anexo H para 10 h (catalizador ya muy estabilizado como consecuencia de la deposición de coque), se observa que para alcanzar los mismos resultados de rendimientos de cada una de las fracciones con el catalizador estabilizado, se requiere un ligero aumento de la temperatura, por lo que una secuencia de temperatura vs tiempo puede ser una estrategia adecuada para mantener constante la composición de la corriente de productos.

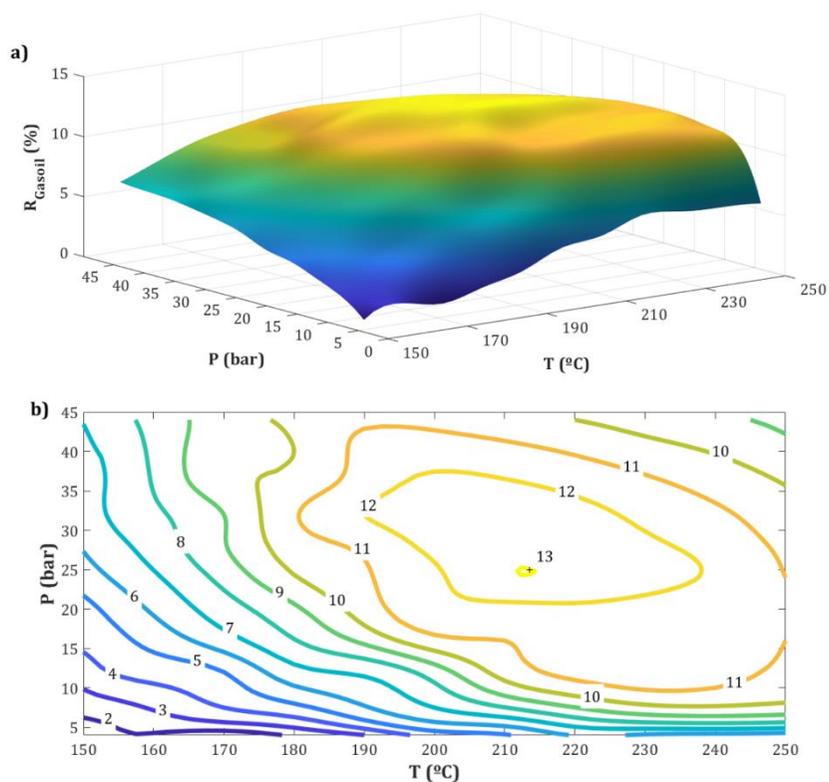
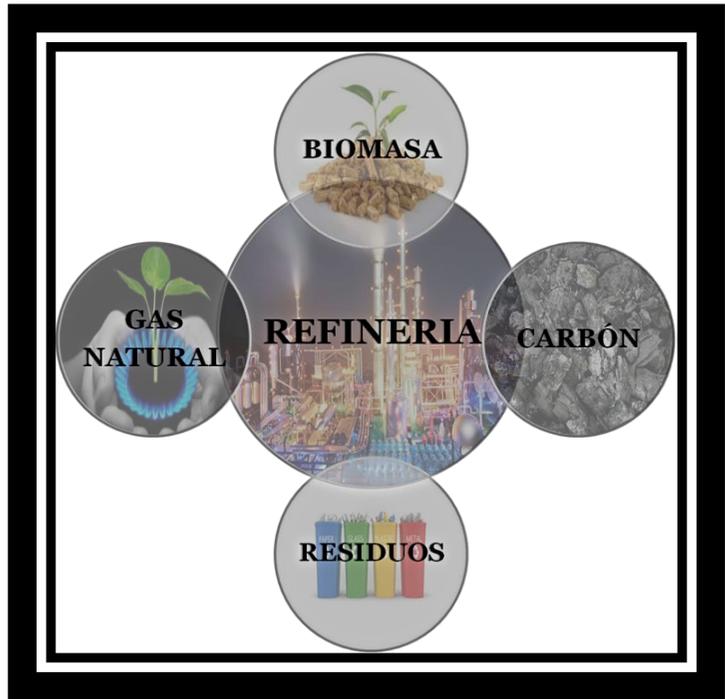


Figura 7.19. Simulación de la evolución del rendimiento de gasoil con la presión y temperatura (a) y mapas de contorno de este rendimiento (b). Condiciones de reacción: y_B , 70 %; tiempo espacial, $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h molC}^{-1}$; tiempo, 1 h.



Capítulo VIII

Resumen

8. RESUMEN

Se han estudiado los aspectos fundamentales (catalizadores, condiciones de reacción, causas y evolución de la desactivación de los catalizadores, modelado cinético) en la oligomerización de 1-buteno, para la producción de fracciones de productos (nafta, jet fuel, gas oil) integrables en los pools de combustibles (gasolina y diésel) de refinería.

Los experimentos se han realizado en un equipo de reacción automatizado Microactivity Reference (PID Eng&TEch) en un amplio intervalo de condiciones: 1.5-40 bar; 150-325 °C; tiempo espacial, 0.5-10 g_{cat} h (mol_{CH₂})⁻¹; fracción molar de buteno en la alimentación (diluído con N₂), 0.25-1.0; tiempo de reacción, 10 h a 1.5 bar and 20 h a 40 bar. La corriente de productos se ha analizado “en línea” mediante cromatografía de gases (Agilent Micro GC 3000A). Los productos líquidos se han identificado mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas, GCxGC/MS (Agilent 5975C Series GC/MSD) y se han cuantificado mediante cromatografía de gases (Hewlett Packard 6890 Series II, con detector de ionización de llama, FID). También se han caracterizado mediante destilación simulada (norma ASTM D2887) por cromatografía de gases (Agilent 6890 Series GC).

Los catalizadores ácidos estudiados están basados en zeolitas HZSM-5, y se han utilizado zeolitas con diferente relación SiO₂/Al₂O₃ (30, 80, 180), y modificadas impregnando la zeolita con SiO₂/Al₂O₃ = 30 con diferente contenido (0.5-4 %) de diferentes metales (Fe, Co, Ni). Los catalizadores (con zeolita sin y con metales) se han preparado aglomerando las zeolitas con un binder de pseudoboehmita (γ-Al₂O₃ tras calcinación) y con α-Al₂O₃ como carga inerte. Los catalizadores han sido caracterizados mediante diferentes técnicas: Espectroscopía de emisión atómica por

acoplamiento inductivo de plasma (ICP-AES), reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción-desorción de N₂, adsorción-desorción (TPD) de NH₃, espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de piridina adsorbida. Los catalizadores desactivados se han caracterizado también mediante: TPD de N₂, oxidación a temperatura programada (TPO) del coque y análisis FTR-TPO simultáneo de la combustión del coque. Los resultados de la caracterización han permitido evaluar el efecto de las propiedades de la zeolita y de su impregnación con metales en las propiedades del catalizador, en particular en su estructura porosa y acidez, propiedades condicionantes de la actividad, selectividad y estabilidad.

Los resultados de los experimentos han permitido valorar el efecto de las propiedades de los catalizadores y de las condiciones de operación en la conversión y distribución de productos, y en la desactivación de los catalizadores. En base al estudio de la deposición de coque se han identificado los responsables de su formación y el mecanismo de su evolución en la estructura porosa del catalizador. También se ha comprobado la regenerabilidad de los catalizadores.

Mediante el análisis de los resultados se han establecido los catalizadores y condiciones de oligomerización adecuadas para maximizar la producción de nafta y de gasoil, así como para conseguir un buen compromiso de ambas fracciones, con una notable estabilidad del catalizador.

Los resultados de desactivación y el análisis de los catalizadores desactivados y de la naturaleza y ubicación del coque depositado (causa de la desactivación) han puesto de manifiesto el importante efecto de las propiedades del catalizador y de las

condiciones de reacción. Es especialmente importante el efecto del aumento de la presión para atenuar la deposición de coque. Este coque está conformado por dos fracciones, ubicadas en la estructura mesoporosa de la matriz del catalizador y en el interior de los canales cristalinos de la zeolita, siendo la estructura del coque interno más condensada que la del coque externo.

Se ha establecido un original modelo cinético de lumps para la oligomerización de olefinas ligeras, basado en el mecanismo de reacción y considerando la condensación de los productos en función del equilibrio G-L. De esta forma, el modelo cinético predice el avance de la reacción y la distribución de productos (8 lumps) en función de la presión, temperatura y concentración de reactante. La necesidad de un modelo de esta naturaleza se ha comprobado ante las limitaciones de un modelo cinético convencional para reacciones catalíticas G-L. El modelo considera la desactivación por coque y ajusta notablemente bien los resultados de distribución de productos y su evolución con el tiempo.

En consecuencia, se ha alcanzado un buen conocimiento de la oligomerización de olefinas, la cual es una ruta atractiva y versátil para la producción de nafta o gasoil, incorporables a las corrientes de gasolina y diésel de refinería. Con esta ruta se pueden valorizar excedentes de olefinas de refinería y diversificar las aplicaciones de éstas, cuya producción desde fuentes alternativas al petróleo (gas natural) y sostenibles (biomasa, residuos de la sociedad de consumo, CO₂) presenta buenas perspectivas. Además, el modelo cinético propuesto es adecuado para estudios de aumento de escala y para establecer condiciones que puedan paliar la desactivación del catalizador



Capítulo IX

Conclusiones

9. CONCLUSIONES

Las siguientes conclusiones se han seleccionado por su contribución al conocimiento de la oligomerización de olefinas, trascendencia para un aumento de escala, o interés para la continuidad de la investigación en el tema.

Sobre las propiedades de las zeolitas HZSM-5 y de los catalizadores

Al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita en el intervalo 30-280, disminuyen ligeramente la superficie y volumen de microporos y el volumen de mesoporos es máximo para la relación de 80. El efecto sobre la acidez total y la fuerza ácida es más importante, y estas propiedades disminuyen en mayor medida, así como la relación Brönsted/Lewis.

La impregnación con un metal (Fe, Co, Ni) bloquea parcialmente los canales cristalinos de la zeolita, sin afectar a los mesoporos. Tanto la acidez total como la fuerza ácida media y la relación Brönsted/Lewis disminuyen al aumentar el contenido de metales, siendo más notable el efecto del Co y del Ni, para los que los centros ácidos fuertes son eliminados para un 4 % en masa de metal. Con la impregnación de Fe sin embargo, la eliminación de centros ácidos fuertes tiene como contrapartida la formación de centros débiles.

La aglomeración de la zeolita en una matriz genera una estructura porosa jerarquizada en la partícula de catalizador, con la zeolita microporosa embebida en los mesoporos de la matriz. Además, aumenta la acidez débil del catalizador por la presencia de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El efecto de esta aglomeración enmascara el efecto de la incorporación de Fe y Co en las propiedades físicas. Sin embargo, en

el caso de la incorporación de Ni en la zeolita con contenidos superiores al 1 % es también significativo el efecto de disminución del volumen de microporos, respecto al catalizador de zeolita sin metal.

Sobre el efecto de las condiciones de reacción (catalizador HZ30)

El tamaño de los poros de la zeolita HZSM-5 condiciona el avance de la oligomerización, de forma que la fracción mayoritaria de productos corresponde a olefinas cuyo punto de ebullición corresponde a la nafta (C_5 - C_{11}), si bien las condiciones de operación tienen una notable incidencia en la conversión y rendimientos, tanto de nafta como de gasoil (C_{12} - C_{20}), fracción C_{20+} (con un pequeño rendimiento), y de subproductos (propileno y butano) derivados de reacciones secundarias de craqueo y transferencia de hidrógeno. También inciden las condiciones de operación en la estabilidad del catalizador. Los resultados del efecto de las variables de operación en la conversión y distribución de productos están enmascarados por la condensación parcial de los productos, dependiente de la temperatura y la presión, y también por la desactivación del catalizador.

Temperatura

La temperatura mínima para la reacción a 1.5 bar es 175 °C y el aumento de la temperatura por encima de este valor tiene una importancia notable, de forma que por encima de 275 °C se favorecen las reacciones de craqueo, con la formación indeseada de butanos. Esta temperatura es la adecuada para maximizar el rendimiento de la fracción nafta (C_5 - C_{11}) (42 % para un tiempo espacial de $6 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$), con un rendimiento del 18 % de las olefinas C_5 - C_7 y del 23 % de las C_8 - C_{11} y un rendimiento de

propileno del 5 %. El aumento de la temperatura también favorece la formación de coque sobre el catalizador.

A 30 bar la conversión del buteno es significativa por encima de 125 °C y se forman olefinas C₁₂₊, siendo importante el craqueo por encima de 250 °C. Esta temperatura es también la adecuada para la producción de nafta a presión, constituida básicamente por la fracción de olefinas C₈-C₁₁ (cuyo rendimiento es del 21 % en las condiciones estudiadas), con un rendimiento de olefinas C₁₂₊ (gasoil) del 12 % y sin formación notable de butanos y propileno.

El efecto de temperatura en el intervalo 150-275 °C en la desactivación del catalizador, está relacionado con la formación de olefinas pesadas, pero en fase gas y accesibles a los canales cristalinos de la zeolita, donde condensan a coque, dependiendo la estabilidad del catalizador del efecto contrapuesto del aumento de la velocidad de las reacciones de craqueo y de la velocidad de formación del coque al aumentar la temperatura.

Presión

Desde el punto de vista económico destaca el interés de los resultados a 1.5 bar para la producción de nafta. Ahora bien, el aumento de la presión favorece el avance de la oligomerización, con notable formación de olefinas C₁₂₊ (gasoil) a 20 bar, casi inexistentes a 1.5 bar. También desfavorece el craqueo de estas olefinas y de las C₈-C₁₁. Pero el aumento de presión tiene también el efecto no deseado de la condensación de los productos de mayor peso molecular, lo que da lugar al sobrecraqueo de los productos en fase gas y a reacciones de transferencia de hidrógeno. En consecuencia, para un tiempo espacial de 2 g_{catalizador} h (mol_{CH₂})⁻¹ (minimizando el sobrecraqueo) una presión de compromiso para alcanzar un elevado rendimiento y selectividad de las fracciones de olefinas C₈-C₁₁ y C₁₂₊

es 30 bar, con rendimientos del 32 y 22 %, respectivamente, a 275 °C, y con poca formación de butanos y propileno. No hay una incidencia importante de la presión en la estabilidad del catalizador, y para todas las presiones se alcanza un estado pseudoestable tras un periodo de varias horas de disminución de la actividad.

Concentración de buteno en la alimentación

El aumento de la concentración de buteno en la alimentación conlleva el aumento de la conversión y del rendimiento de nafta, si bien afectando a su composición. Así, a 1.5 bar de presión total la selectividad de las olefinas C₈-C₁₁ pasa por un ligero mínimo para el 70 % de buteno en la alimentación, situación en la que la selectividad de olefinas C₅-C₇ tiene un ligero máximo. Además, la dilución de la alimentación con He tiene un efecto favorable de atenuación de la desactivación, manifestado por la menor deposición de coque, atenuándose selectivamente las reacciones de oligomerización, de forma que para concentración de hasta al 50 % de buteno el rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ se mantiene constante con el tiempo de reacción.

Tiempo espacial

El aumento de la conversión al aumentar el tiempo espacial a 1.5 bar es consecuencia de un aumento del rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ hasta un valor límite del 21 % a 6 g_{cat} h (mol_{CH₂})⁻¹ a 275 °C, mientras que el rendimiento de olefinas C₅-C₇ (19 % en estas condiciones) sigue aumentando por encima de este tiempo espacial, si bien con formación de butanos. A 40 bar y 250 °C, se obtiene con este tiempo espacial un rendimiento de olefinas C₈-C₁₁ del 36 %, y el mismo de olefinas C₁₂₊, si bien con un rendimiento del 18 % de butanos, al favorecerse con el aumento de del tiempo espacial además de la oligomerización, el craqueo y la transferencia de

hidrógeno. Por otro lado, el aumento del tiempo espacial da lugar a una desactivación más rápida, atribuible a una ligera mayor formación de coque.

Sobre el interés de los productos

Desde la perspectiva de su interés como corrientes de refinería, la oligomerización a 1.5 bar (y por tanto con menor requerimiento económico que a presión elevada) da lugar a la formación de nafta olefínica, con un RON mayor de 92, cuya valorización se realizaría mediante un hidroprocesado en condiciones poco severas de presión y temperatura, para aumentar la concentración de parafinas, con objeto de obtener una corriente alifática de elevada calidad e integrable en el pool de gasolina. Incluso la formación de propileno como subproducto tiene el atractivo de que se trata de una olefina de creciente demanda y de mayor interés comercial que el buteno alimentado.

El aumento de la temperatura de reacción, presión y tiempo espacial tiene el efecto común de aumentar el peso molecular de la corriente de producto líquido, aumentando las fracción de corrientes pesadas, aceite de ciclo ligero (LCO, correspondiente por su punto de ebullición a la fracción de gasoil, $C_{12}-C_{20}$), integrable tras hidroprocesado en la corriente de combustible diésel de refinería, y de aceite de ciclo pesado (HCO, equivalente a C_{20+}) que debe ser sometido a hidrocrqueo para su incorporación a los pools de combustibles. En consecuencia, el aumento de estas variables de operación incide en la selectividad y composición de fracciones que se solapan con la nafta y el diésel, como es el queroseno (o jet fuel, C_8-C_{14}).

Sobre el efecto de las propiedades del catalizador

El aumento de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, y la consecuente disminución de la acidez tiene un efecto negativo en la conversión, de modo que el catalizador con zeolita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$ es muy poco activo para la oligomerización, con un bajo rendimiento de nafta, lo que potencia la formación de propileno a 1.5 bar. Mientras que a 1.5 bar el rendimiento de olefinas de la fracción nafta disminuye progresivamente al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a presión elevada (40 bar) el rendimiento de nafta es máximo para la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$, que es adecuada para limitar la formación de olefinas C_{12+} . Además, esta nafta es más homogénea (atendiendo a su punto de ebullición) que la obtenida con el catalizador con zeolita de menor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (más ácido) También cabe señalar que si bien la deposición de coque es menor al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, esto tiene poca incidencia en la velocidad de desactivación, que es menor a presión elevada, alcanzándose un estado de pseudoestabilidad (con un régimen de muy lenta desactivación) después de 5 h, régimen característico de la zeolita HZSM-5 en diferentes procesos catalíticos.

La disminución de la acidez y parcial bloqueo de los microporos por la impregnación de metales en la zeolita tiene como consecuencia la disminución de la conversión y del rendimiento de nafta y queroseno a 1.5 bar, y de nafta y gasoil a 40 bar. Siendo menos importante este efecto para el Fe y el Ni que para el Co. El Ni y el Fe con contenidos entre el 0.5 y el 2 % resultan eficaces para aumentar la estabilidad de los catalizadores, que a pesar de tener un mayor contenido de coque que el catalizador sin metal, son sin embargo totalmente estables, casi desde tiempo cero en el caso del catalizador con Ni. Esta gran estabilidad resulta atractiva para la utilización industrial del catalizador.

Sobre la desactivación por coque y regenerabilidad del catalizador

La causa de la desactivación es la rápida deposición de coque, que está constituido por dos fracciones que por su diferente temperatura de combustión se considera que están depositadas en los mesoporos de la matriz (coque externo), bloqueando parcialmente las bocas de los microporos (canales cristalinos de la zeolita HZSM-5) y en el interior de los microporos, bloqueándolos parcialmente (coque interno). El coque tiene una naturaleza muy heterogénea, estando constituido por olefinas pesadas, naftenos, y mono- di- y tri-aromáticos, entendiendo por los resultados de su análisis, que las primeras están retenidas en la matriz del catalizador y que los últimos son formados en los canales cristalinos de la zeolita. En consecuencia, el coque se forma por retención de las olefinas pesadas y posterior condensación hacia estructuras condensadas. El hecho de que el contenido de coque disminuya al aumentar la presión se explica porque son reactivas en la formación de coque (al igual que en la oligomerización), las moléculas en fase gas, cuyo peso molecular es menor al aumentar la presión, debido a que se favorece la condensación.

Estas reacciones de formación de coque están catalizadas por los centros ácidos de la zeolita, por lo que la formación de coque es mayor en el catalizador con mayor densidad y fuerza de los centros ácidos y es atenuada por tanto al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita y con la deposición de metales. Ahora bien, la actividad deshidrogenante de los metales contribuye a aumentar la condensación de los oligómeros a coque. La selectividad de forma de la zeolita HZSM-5 limita la retención de olefinas de elevado peso molecular, y su estructura porosa tridimensional favorece la difusión de estas olefinas, lo que explica que el bloqueo de poros sea

parcial y que se adquiriera un estado pseudoestable, al que corresponde una notable actividad. Contribuye a esta estabilidad de los catalizadores la aglomeración en una matriz mesoporosa, que retiene el coque y reduce el bloqueo de las bocas de los poros de la zeolita.

La deposición de coque está condicionada por las condiciones de reacción (especialmente temperatura y presión), que inciden en la concentración en el medio de reacción de los precursores del coque y por tanto en la cinética de las reacciones de formación de coque. Si bien el aumento de la concentración de olefinas pesadas en fase gas favorece la formación de coque, así como la temperatura de reacción, por el contrario, el aumento de la presión favorece la condensación de estos precursores del coque, lo que explica el menor contenido de coque y la mayor estabilidad al aumentar la presión.

Los catalizadores, estabilizados térmicamente por calcinación a 575 °C, son regenerados completamente tras la combustión de coque a 550 °C, reproduciendo su comportamiento en sucesivos ciclos de reacción-regeneración.

Sobre el modelado cinético

Un modelo cinético habitual para las reacciones catalíticas G-S no es adecuado para la oligomerización del n-buteno, debido a que una notable fracción de productos son condensados y presumiblemente no son reactivos en fase líquida. Este problema se ha comprobado mediante un estudio de la termodinámica y es más evidente al aumentar la presión y disminuir la temperatura. Además, la condensación explica el efecto de estas variables sobre el avance de la reacción, aparentemente incoherente en ocasiones desde la perspectiva de las reacciones G-S. Consecuentemente, se ha

comprobado que los modelos cinéticos que no consideran la condensación no son adecuados para ajustar los resultados experimentales.

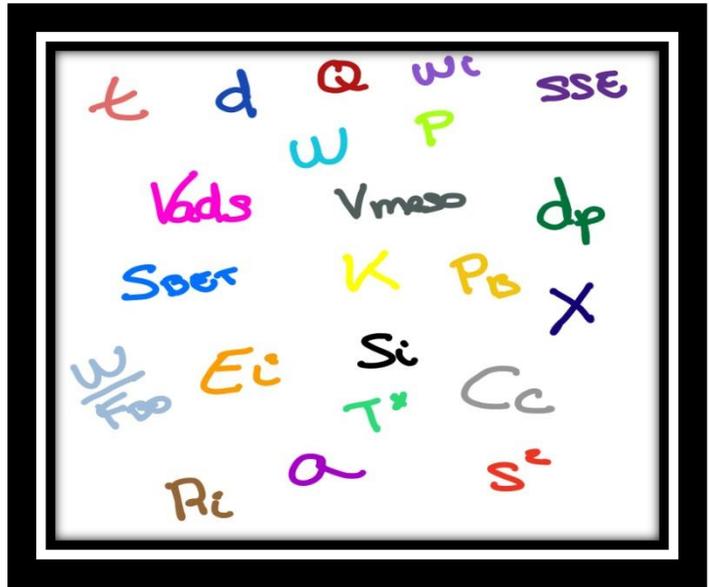
Sí se ha comprobado que ajusta adecuadamente los resultados, un modelo original establecido en esta tesis, que considera el equilibrio G/L junto con el modelo cinético de reacción exclusivamente de los lumps de componentes en fase gas. Esta reacción se considera que transcurre con un esquema con 8 lumps y 7 etapas, cuya cinética individual está descrita mediante expresiones potenciales. Es destacable la importancia de la desactivación en el modelo cinético, y cuya cuantificación ha requerido un modelo selectivo, con actividades diferentes para cada etapa de reacción. Este modelo ajusta bien los resultados experimentales de evolución con el tiempo de la conversión y distribución de productos en el intervalo de condiciones: 1.5-40 bar; 150-250 °C; tiempo espacial, 10 g_{cat} h (mol_{CH₂})⁻¹; y_{Bo}, 70 %; tiempo, hasta 10 h.

Simulación y optimización

La utilización del modelo de simulación ha permitido determinar el complejo efecto (debido a su incidencia en la condensación) de la presión y la temperatura sobre la conversión y rendimientos de productos en los intervalos de interés comercial de nafta (C₅-C₁₁), jet fuel (C₈-C₂₀) y (gasoil) (C₁₂-C₂₀).

El modelo predice que prácticamente se alcanza la conversión completa con un tiempo espacial de 10 g_{cat} h (mol_{CH₂})⁻¹ a 200 °C y 40 bar, y trabajando a 250 °C solo es necesario 10 bar. El máximo rendimiento de nafta a 1 h de reacción es del 30 % y se obtiene incluso a una presión reducida (siendo suficiente 5 bar, por el pequeño efecto de la presión) y a 250 °C. Los máximos rendimientos de jet fuel y de gasoil, del 60 y 13 %, respectivamente

se alcanzan para condiciones muy próximas, de 220 °C y 25 bar y 215 °C y 24 bar, respectivamente. Es destacable que con el avance de la desactivación se obtienen prácticamente los mismos rendimientos a una mayor temperatura, por lo que el aumento moderado de esta variable (para evitar la formación de butanos y propileno como productos secundarios) es una interesante estrategia a estudiar para paliar la desactivación.



Capítulo X

Nomenclatura

10. NOMENCLATURA

a	Actividad y área interfacial.
a_j	actividad del catalizador en la reacción j .
C_c	Contenido de coque en el catalizador, %.
D_e, D_{el}	Coefficiente efectivo de dispersión de gas y del líquido, $m^2 s^{-1}$.
d_p	Diámetro de partícula, m .
E_j, E_{dj}	Energía de activación de la reacción y de la desactivación de la reacción j , $kJ mol^{-1}$.
F_B, F_{Bo}	Caudal molar de buteno a la salida y en la alimentación al reactor, en unidades de C contenido, $mol_C s^{-1}$.
F_C, F_T	Flujo molar de átomos de carbono contenidos y flujo molar total, $mol s^{-1}$.
F_G, F_L	Caudal molar total de la fase gaseosa y líquida, $mol s^{-1}$.
F_i	Caudal molar del lump i a la salida del reactor, en unidades de C contenido, $mol_C s^{-1}$.
FO	Función objetivo.
$K_{eq,i}, K_i$	Constante de equilibrio G-L y constante de condensación del componente i .
k_j, k_d	Constante cinética de la reacción j y de la desactivación correspondiente.

k_j^*, k_{dj}^*	Constante cinética de la reacción y de la desactivación de la reacción j , a la temperatura de referencia.
L, l	Longitud total y posición longitudinal en el reactor, m.
n_d	Orden de desactivación.
$n_{e,o}, n_{e,d}$	Número total de datos experimentales a tiempo cero y para diferentes tiempos.
n_{exp}, n_l	Número de experimentos y de lumps.
P, P_i	Presión total y presión parcial del lump i , bar.
P_{cp}, P_R	Presión parcial de los componentes que son precursores del coque y de los reactantes, bar.
$P_{m_i}, \overline{P_m}$	Peso molecular del lump i y peso molecular medio del líquido, $g\ mol^{-1}$.
R	Constante universal de los gases
R_i, S_i	Rendimiento y selectividad del lump i , %
R_n	Número de experimentos repetidos en las mismas condiciones.
r_i, r_j	Velocidad de formación del lump i y de la reacción j .
S	Sección del reactor, m^2 .
SSE	Suma de cuadrados de los errores.
T, T^*	Temperatura y temperatura de referencia, K.
t	Tiempo, h.

v_g, v_l	Velocidad lineal de gas y del líquido, $m s^{-1}$.
W	Masa de catalizador, g.
X	Conversión de buteno.
x_i	Fracción molar del componente i en el líquido.
y_B, y_i	Fracción molar del buteno y del lump i en el gas.
$y_{i,n}^0$ e $y_{i,n}^t$	Valores calculados a tiempo cero y a tiempo t de las fracciones molares del lump i .
$y_{i,n}^{0*}$ e $y_{i,n}^{t*}$	Valores experimentales a tiempo cero y a tiempo t de las fracciones molares del lump i .

Vectores y matrices

A	Matriz de coeficientes estequiométricos.
a_j	Actividad para cada reacción j .
E^*	Energía de activación.
FO	Función objetivo.
k, k_j, k_d	Constante cinética, de la reacción j y de desactivación, respectivamente.
k^*, k_d^*	Constante cinética y a la temperatura de referencia.
r_L, r_i, r_j, r_d	Velocidad, de formación de cada lump i , de la reacción j y de desactivación, respectivamente
u	Variables dependientes.
y_i	Fracción molar de cada lump i .

Letras griegas

ΔP	Pérdida de carga, bar.
ε_b	Porosidad del lecho.
$\varphi_{i,g}, \varphi_{i,l}$	Coefficientes de fugacidad del componente i en las fases gas y líquida.
φ_l	Fracción en volumen del líquido en el espacio sin sólido.
$\gamma_{i,l}$	Coefficiente de actividad del componente i en el líquido.
σ^2	Varianza.
μ	Viscosidad del gas.
ρ_b	Densidad del lecho, kg m^{-3} .
ρ, ρ_l	Densidad del gas y del líquido, kg m^{-3} .
ν	Grados de libertad.
ν_R	Coefficiente estequiométrico de los reactantes.
ω_i	Factor de peso para cada lump en el ajuste cinético.



Capítulo XI

Bibliografía

11. BIBLIOGRAFÍA

- Abdalla, A.; Arudra, P.; Al-Khattaf, S., Catalytic cracking of 1-butene to propylene using modified HZSM-5 catalyst: A comparative study of surface modification and core-shell synthesis. *Appl. Catal. A. Gen.* **2017**, 533, 109-120.
- Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Ereña, J.; Vivanco, R.; Bilbao, J., Study of the regeneration stage of the MTG process in a pseudoadiabatic fixed bed reactor. *Chem. Eng. J.* **2003a**, 92, 141-150.
- Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Ereña, J.; Atutxa, A.; Bilbao, J., Coke aging and its incidence on catalyst regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003b**, 42, 3914-3921.
- Aguayo, A. T.; Ereña, J.; Sierra, I.; Olazar, M.; Bilbao, J., Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂. *Catal. Today* **2005a**, 106, 265-270.
- 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. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005b**, 283 (1), 197-207.
- Ahmed, M. H. M.; Muraza, O.; Al-Amer, A.M.; Miyake, K.; Nishiyama, N., Development of hierarchical EU-1 zeolite by sequential alkaline and acid treatments for selective dimethyl ether to propylene (DTP). *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, 497, 127-134.
- Ahmed, M. H. M.; Muraza, O.; Miyake, K.; Hirota, Y.; Nishiyama, N., Orchestrating fluoride effect, secondary growth and microwave irradiation in the synthesis of EU-1/ZSM-48 intergrowth crystals for the conversion of dimethyl ether to olefins. *Microporous. Mat.* **2018**, 267, 115-123.
- Akhoundzadeh, H.; Taghizadeh, M.; Sharifi Pajaie, H., Synthesis of highly selective and stable mesoporous Ni-Ce/SAPO-34 nanocatalyst for methanol-to-olefin reaction: Role of polar aprotic N,N-dimethylformamide solvent. *Particuology* **2018**, 40, 113-122.
- Al-Dughaiter, A. S.; de Lasa, H., HZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios. Characterization and NH₃ desorption kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 15303-15316.
- Ali, M. A.; Tatsumi, T.; Masuda, T., Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 233, 77.

- Alotaibi, F.; González-Cortés, S.; Alotibi, M.; Tiancun, X.; Al-Megren, H.; Yang, G.; Edwards, P., Enhancing the production of light olefins from heavy crude oils: Turning challenges into opportunities. *Catal. Today* **2018**, 317, 86-98.
- Al-Salem, S. M.; Antelava, A.; Constantinou, A.; Manos, G.; Dutta, A., A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J. Environ. Manage.* **2017**, 197, 177-198.
- Alvarado, Perea, L.; Felischak, M.; Wolff, T.; Hamel, C.; Seidel-Morgenstern, A., Experimental investigation of the reaction network of ethene to propene over Ni/AlMCM-41 catalysts. *Chem. Ing. Techn.* **2017**, 89, 903-914.
- Álvaro-Muñoz, T.; Márquez-Alvarez, C.; Sastre, E., Effect of silicon content on the catalytic behavior of chabazite type silicoaluminophosphate in the transformation of methanol to short chain olefins. *Catal. Today* **2013**, 213, 219- 225
- Álvaro-Muñoz, T.; Márquez-Álvarez, C.; Sastre, E., Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction. *Catal. Today* **2012**, 179, 27-34.
- Álvaro-Muñoz, T.; Márquez-Alvarez, C.; Sastre, E., Mesopore-modified SAPO-18 with potential use as catalyst for the MTO reaction. *Catal. Today* **2015**, 59, 278-291.
- Amghizar, I.; Vandewalle, L. A.; Van Geem, K.; Marin, G . B., New trends in olefin production. *Engineering*, **2017**, 3, 171-178.
- Anand, R.; Maheswari, R.; Hanefeld, U., Catalytic properties of the novel mesoporous aluminosilicate ALTUD-1. *J. Catal.* **2006**, 242, 82-91.
- Anderson, P. C.; Sharkey, J. M.; Walsh, R. P. Calculation of research octane number of motor gasolines from chromatographic data and a new approach to motor gasoline quality control. *J. Inst. Pet.* **1972**, 59, 83.
- Andrei, R. D.; Popa, M. I.; Cammarano, C.; Hulea, V., Nickel and molybdenum containing mesoporous catalysts for ethylene oligomerization and metathesis. *New J. Chem.* **2016**, 40, 4146-4152.
- Antunes, B. M.; Rodrigues, A. E.; Lin, Z.; Portugal, I.; Silva, C. M., Alkenes oligomerization with resin catalysts. *Fuel Process. Technol.* **2015**, 138, 86-99.
- Arabiourrutia, M.; Olazar, M.; Aguado, R.; López, G.; Barona, A.; Bilbao, J., HZSM-5 and HY zeolite catalyst performance in the pyrolysis of tires in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 7600-7609.

- Arandes, J. M.; Abajo, I.; Fernández, I.; Azkoiti, M. J.; Bilbao, J., Effect of HZSM-5 zeolite addition to a fluid catalytic cracking catalyst. Study in a laboratory reactor operating under industrial conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 1917-1924.
- Arndt, S.; Simon, U.; Heitz, S.; Berthold, A.; Beck, B.; Görke, O.; D. Epping, J.; Otremba, T.; Aksu, Y.; Irran, E.; Laugel, G.; Driess, M.; Schubert, H.; Schomäcker, R., Li-doped MgO from different preparative routes for the oxidative coupling of methane. *Top. Catal.* **2011**, *54*, 1266-1285.
- Artetxe, M.; Lopez, G.; Elordi, G.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M., Production of light olefins from polyethylene in a two-step process: pyrolysis in a conical spouted bed and downstream high-temperature thermal cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012a**, *51*, 13915-13923.
- Artetxe, M.; Lopez, G.; Amutio, M.; Elordi, G.; Bilbao, J. Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chem. Eng. J.* **2012b**, 207-208, 27-34.
- Asadieraghi, M.; Ashri Wan Daud, W. M.; Abbas, H. F., Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 22234-22255.
- Askari, S.; Bashardoust Siahmard, A.; Halladj, R.; Miar Alipour, S., Different techniques and their effective parameters in nano SAPO-34 synthesis: A review. *Powder Technol.* **2016**, *301*, 268.
- Ateka, A.; Sierra, I.; Ereña, J.; Bilbao, J.; Aguayo, A. T., Performance of CuO-ZnO-ZrO₂ and CuO-ZnO-MnO as metallic functions and SAPO-18 as acid function of the catalyst for the synthesis of DME co-feeding CO₂. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *152*, 34-45.
- Ateka, A.; Ereña, J.; Sánchez-Contador, M.; Perez-Urriarte, P.; Bilbao, J.; Aguayo, A., Capability of the direct dimethyl ether synthesis process for the conversion of carbon dioxide. *App. Sci.* **2018a**, *8*, 677.
- Ateka, A.; Sánchez-Contador, M.; Ereña, J.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Catalyst configuration for the direct synthesis of dimethyl ether from CO and CO₂ hydrogenation on CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 catalysts. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2018b**, *124*, 401-418.
- Atutxa, A.; Aguado, R.; Gayubo, A. G.; Olazar, M.; Bilbao, J., Kinetic description of the catalytic pyrolysis of biomass in a conical spouted bed reactor. *Energy Fuels* **2005**, *19*, 765-774.
- Avidan, A. A., Gasoline and distillate fuels from methanol. *Stud. Surface Sci. Catal.*, Bibby, D. M.; Chang, C. D.; Howe, R. F.; Yurchak, S., Eds. Elsevier: **1988**, *36*, 307-323.

- Axens: Selectopol **2018**. <https://bit.ly/2XkhXjx> Fecha de consulta: 21/05/2018.
- Babu, B. H.; Lee, M.; Hwang, D. W.; Kim, Y.; Chae, H. J., An integrated process for production of jet-fuel range olefins from ethylene using Ni-ALSBA-15 and Amberlyst-35 catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* **2017**, 530, 48-55.
- Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H., Preface. In atlas of zeolite framework types, Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H., Eds. Elsevier: Amsterdam, **2007**, 1-2.
- Bakare, I. A.; Muraza, O.; Sanhoob, M. A.; Miyake, K.; Hirota, Y.; Yamani, Z. H.; Nishiyama, N., Dimethyl ether-to-olefins over aluminum rich ZSM-5: The role of Ca and La as modifiers. *Fuel* **2018**, 211, 18-26.
- Barzetti, T.; Selli, E.; Moscotti, D.; Forni, L., Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday T.* **1996**, 92, 1401-1407.
- Bauer, F.; G. Karge, H., Characterization of Coke on Zeolites. *Molecular sieves* **2006**, Vol. 5. Springer, Berlin, Heidelberg
- Bellussi, G.; Mizia, F.; Calemma, V.; Pollese, P.; Millini, R.; Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphta over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 164, 127-134.
- Benito, P. L., Modelado cinético de la transformación de metanol a gasolina sobre zeolitas ZSM-5, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, **1995**.
- Benito, P. L.; Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Bilbao, J., Catalyst equilibration for transformation of methanol into hydrocarbons by reaction-regeneration cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996a**, 35, 2177-2182.
- 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. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996b**, 35, 3991-3998.
- Bertrand-Drira, C.; Cheng, X.-w.; Cacciaguerra, T.; Trens, P.; Melinte, G.; Ersen, O.; Minoux, D.; Finiels, A.; Fajula, F.; Gerardin, C., Mesoporous mordenites obtained by desilication: Mechanistic considerations and evaluation in catalytic oligomerization of pentene. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 213, 142-149.

- Blay, V.; Miguel, P. J.; Corma, A. Theta-1 zeolite catalyst for increasing the yield of propene when cracking olefins and its potential integration with an olefin metathesis unit. *Catal. Sci. Tech.* **2017**, *7*, 5797–6162.
- Blay, V.; Epelde, E.; Miravalles, R.; Perea, L. A., Converting olefins to propene: Ethene to propene and olefin cracking. *Catal. Rev.* **2018**, *60*, 278-335.
- Borges, P.; Pinto, R. R.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Védrine, J. C.; Derouane, E. G.; Ribeiro, F. R., Light olefin transformation over ZSM-5 zeolites: A kinetic model for olefin consumption. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *324*, 20-29.
- 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. *Catal. Today* **2012**, *195*, 59-70.
- Botas, J. A.; Serrano, D. P.; García, A.; Ramos, R., Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5. *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *145*, 205-215.
- Boumaza, A.; Favaro, L.; Lédion, J.; Sattonnay, G.; Brubach, J. B.; Berthet, P.; Huntz, A. M.; Roy, P.; Tétot, R., Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1171-1176.
- Brückner, A.; Bentrup, U.; Zanthoff, H.; Maschmeyer, D. The role of different Ni sites in supported nickel catalysts for butene dimerization under industry-like conditions. *J. Catal.* **2009**, *266*, 120-128.
- Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M., Shale gas revolution: An opportunity for the production of biobased chemicals? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11980-11987.
- Burcher, B.; Breuil, P.-A. R.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H., Iron-catalyzed oligomerization and polymerization reactions. In *Iron Catalysis II*, Bauer, E., Ed. Springer International Publishing: Cham, **2015**; 217-257.
- Busch, O. M.; Brijoux, W.; Thomson, S.; Schüth, F., Spatially resolving infrared spectroscopy for parallelized characterization of acid sites of catalysts via pyridine sorption: Possibilities and limitations. *J. Catal.* **2004**, *222*, 174-179.
- Butler, E.; Devlin, G.; Meier, D.; McDonnell, K., Fluidised bed pyrolysis of lignocellulosic biomasses and comparison of bio-oil and

- micropyrolyser pyrolysate by GC/MS-FID. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, 103, 96-101.
- Cadenas, M.; Bringué, R.; Fité, C.; Iborra, M.; Ramírez, E.; Cunill, F., Alkylation of toluene with 1-hexene over macroreticular ion-exchange resins. *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, 485, 143-148.
- Caeiro, G.; Magnoux, P.; Lopes, J. M.; Ribeiro, F. R.; Menezes, S. M. C.; Costa, A.F.; Cerqueira, H.S. Stabilization effect of phosphorous on steamed H-MFI zeolites. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, 314, 160-171.
- Carlson, T. R.; Cheng, Y.-T.; Jae, J.; Huber, G. W., Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 145-161.
- Castaño, P.; Elordi, G.; Ibañez, M.; Olazar, M.; Bilbao, J., Pathways of coke formation on an MFI catalyst during the cracking of waste polyolefins. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 504-508.
- Catani, R.; Mandreoli, M.; Rossini, S.; Vaccari, A., Mesoporous catalysts for the synthesis of clean diesel fuels by oligomerisation of olefins. *Catal. Today* **2002**, 75, 125-131.
- Chiche, B.; Sauvage, E.; Di Renzo, F.; Ivanova, I. I.; Fajula, F., Butene oligomerization over mesoporous MTS-type aluminosilicates. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, 134, 145-157.
- Chierogato, A., Ochoa, J., Cavani, F., Chemicals and fuels from bio-based building blocks. Chapter 1. Olefins from biomass. **2016**, Wiley: USA.
- Chinniyomphanich, U.; Wongwanichsin, P.; Jitkarnka, S., SnxOy/SAPO-34 as catalysts for catalytic dehydration of bio-ethanol: impacts of oxidation state, interaction, and loading amount. *J. Clean Prod.* **2016**, 111, 25-33.
- Chistyakov, A.; Zharova, P.; E Gekhman, A.; Kriventsov, V.; Tsodikov, M. V., Conversion of Bio-Oxygenates into Hydrocarbons in the Presence of a Commercial Pt-Re/A₂O₃ Catalyst. *Kinet. Catal.* **2016**; 57, 812-820.
- Chitnis, G. K.; Dandekar, A.; Umansky, B. S.; Stokes, J.; Leet, W. A. Polymerisation progress. *Hydrocarbon Eng.* **2008**, 5, 10, 21-25.
- Coelho, A.; Caeiro, G.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R., 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 - Effect of reaction conditions. *Fuel* **2013**, 111, 449-460.
- Coetzee, J. H.; Mashapa, T. N.; Prinsloo, N. M.; Rademan, J. D., An improved solid phosphoric acid catalyst for alkene oligomerization in

- a Fischer–Tropsch refinery. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, 308, 204-209.
- Cordero-Lanzac, T.; Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Castaño, P.; Bilbao, J., Simultaneous modeling of the kinetics for n-pentane cracking and the deactivation of a HZSM-5 based catalyst. *Chem. Eng. J.* **2017**, 331, 818-830.
- Cordero-Lanzac, T.; Ateka, A.; Pérez-Uriarte, P.; Castaño, P.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Insight into the deactivation and regeneration of hzsm-5 zeolite catalysts in the conversion of dimethyl ether to olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 13689-13702.
- Corma, A.; Bermúdez, O.; Martínez, C.; Ortega, F. J., Dilution effect of the feed on yield of olefins during catalytic cracking of vacuum gas oil. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 230, 111-125.
- Corma, A.; Martínez, C.; Dorskocil, E., Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for oligomerization to high-quality liquid fuels. *J. Catal.* **2013**, 300, 183-196.
- Corma, A.; Corresa, E.; Mathieu, Y.; Sauvanaud, L.; Al-Bogami, S.; Al-Ghrami, M. S.; Bourane, A., Crude oil to chemicals: light olefins from crude oil. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 12-46.
- 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. *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, 417-418, 220-235.
- Datka, J.; Góra-Marek, K., IR studies of the formation of ammonia dimers in zeolites TON. *Catal. Today*, **2006**; 114, 205-210.
- De Klerk, A., Distillate Production by Oligomerization of Fischer–Tropsch Olefins over Solid Phosphoric Acid. *Energy Fuels* **2006**, 20, 439-445.
- De Klerk, A., Can Fischer–Tropsch syncrude be refined to on-specification diesel fuel? *Energy Fuels* **2009**, 23, 4593-4604.
- De Klerk, A.; Furimsky, E. *Catalysis in the refining of Fischer-Tropsch Syncrude*, **2010**, 1st ed. RSC Catalysis Series.
- Ding, X.; Li, C.; Yang, C., Study on the oligomerization of ethylene in fluidized catalytic cracking (FCC) dry gas over metal-loaded HZSM-5 Catalysts. *Energy Fuels* **2010**, 24, 3760-3763.
- Dũng, N. A.; Klaewkla, R.; Wongkasemjit, S.; Jitkarnka, S., Light olefins and light oil production from catalytic pyrolysis of waste tire. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, 86, 281-286.

- Egloff, G., Wilson, E. Thermal reactions of gaseous hydrocarbons: paraffins, olefins, acetylenes, and cycloparaffins. *Ind. Eng. Chem.* **1935**, 27, 917-933.
- Elkins, T. W.; Hagelin-Weaver, H. E., Characterization of Mn–Na₂WO₄/SiO₂ and Mn–Na₂WO₄/MgO catalysts for the oxidative coupling of methane. *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, 497, 96-106.
- Elordi, G.; Olazar, M.; Lopez, G.; Amutio, M.; Artetxe, M.; Aguado, R.; Bilbao, J., Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, 85, 345-351.
- Elordi, G.; Olazar, M.; Lopez, G.; Artetxe, M.; Bilbao, J., Continuous polyolefin cracking on an HZSM-5 zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011a**, 50, 6061-6070.
- Elordi, G.; Olazar, M.; Lopez, G.; Castaño, P.; Bilbao, J., Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, H β and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011b**, 102, 224-231.
- Emeis, C. A., Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.* **1993**, 141, 347-354.
- Epelde, E. Proceso catalítico de interconversión de olefinas con intensificación de propileno, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, **2013**.
- Epelde, E.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J.; Gayubo, A. G., Kinetic model for the transformation of 1-butene on a K-modified HZSM-5 catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014a**, 53, 10599-10607.
- Epelde, E.; Gayubo, A. G.; Olazar, M.; Bilbao, J.; Aguayo, A. T., Intensifying Propylene Production by 1-Butene Transformation on a K Modified HZSM-5 Zeolite-Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014b**, 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.* **2014c**, 251, 80-91.
- Epelde, E.; Ibañez, M.; Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Bilbao, J.; Castaño, P., Differences among the deactivation pathway of HZSM-5 zeolite and SAPO-34 in the transformation of ethylene or 1-butene to propylene. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014d**, 195, 284-293.

- Fakhroleslam, M.; Sadrameli, S. M., Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins; a state-of-the-art review III: Process modeling and simulation. *Fuel* **2019**, 252, 553-566.
- Feng, R.; Yan, X.; Hu, X.; Wang, Y.; Li, Z.; Hou, K.; Lin, J., Hierarchical ZSM-5 zeolite designed by combining desilication and dealumination with related study of n-heptane cracking performance. *J. Porous Mater.* **2018**, 6, 1743-1756.
- Flego, C.; Peratello, S.; Perego, C.; Sabatino, L. M. F.; Bellussi, G.; Romano, U., Reaction and deactivation study of mesoporous silica-alumina (MSA) in propene oligomerisation. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2003**, 204-205, 581-589.
- Flego, C.; Marchionna, M.; Perego, C., High quality diesel by olefin oligomerisation: new tailored catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Čejka, J.; Žilková, N.; Nachtigall, P., Eds. Elsevier: **2005**, 158, 1271-1278.
- Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L., Oligomerization of monoolefins by homogeneous catalysts. *Oil Gas Sci. Techn.* **2009**, 64, 649-667.
- Galadima, A.; Muraza, O., Ring opening of hydrocarbons for diesel and aromatics production: Design of heterogeneous catalytic systems. *Fuel* **2016**, 181, 618-629.
- Gamero, M., Transformación catalítica de metano en olefinas ligeras (vía clorometano). Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, **2013**.
- Gamero, M.; Aguayo, A. T.; Ateka, A.; Pérez-Uriarte, P.; Gayubo, A. G.; Bilbao, J., Role of shape selectivity and catalyst acidity in the transformation of chloromethane into light olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 7822-7832.
- Gamero, M.; Valle, B.; Castaño, P.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Reaction network of the chloromethane conversion into light olefins using a HZSM-5 zeolite catalyst. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 61, 427-436.
- Ganj Khanlou, Y.; Groppo, E.; Bordiga, S.; Volkova, M. A.; Berlier, G., Incorporation of Ni into HZSM-5 zeolites: Effects of zeolite morphology and incorporation procedure. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 229, 76-82.
- Gao, Y.; Chen, S.-L.; Wei, Y.; Wang, Y.; Sun, W.; Cao, Y.; Zeng, P., Kinetics of coke formation in the dimethyl ether-to-olefins process over SAPO-34 catalyst. *Chem. Eng. J.* **2017**, 326, 528-539.

- Gascón, J.; Téllez, C.; Herguido, J.; Menéndez, M., A two-zone fluidized bed reactor for catalytic propane dehydrogenation. *Chem. Eng. J.* **2005**, 106, 91-96.
- Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Vivanco, R.; Bilbao, J., Kinetics of the irreversible deactivation of the HZSM-5 catalyst in the MTO process. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 5239-5249.
- Gayubo, A. G.; Alonso, A.; Valle, B.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J., Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons. *Fuel* **2010a**, 89, 3365-3372.
- Gayubo, A. G.; Valle, B.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J., Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, 85, 132-144.
- Gayubo, A. G.; Alonso, A.; Valle, B.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J. Selective production of olefins from bioethanol on HZM-5 zeolite catalysts treated with NaOH. *Appl. Catal. B: Environ.* **2010b**, 97, 299-306.
- Gayubo, A. G.; Alonso, A.; Valle, B.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Deactivation kinetics of a HZSM-5 zeolite catalyst treated with alkali for the transformation of bio-ethanol into hydrocarbons. *AIChE J.* **2012**, 58, 526-537.
- Gervasini, A., Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 180, 71-82.
- Ghosh, R.; Bandyopadhyay, A. R.; Jasra, R.; Gagjibhai, M. M. Mechanistic study of the oligomerization of olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 7622-7628.
- Golombok, M.; de Bruijn, J., Catalysts for producing high octane-blending value olefins for gasoline. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 208, 47-53.
- Gorte, R. J., What do we know about the acidity of solid acids? *Catal. Lett.* **1999**, 62, 1-13.
- Gu, B. Ordonsky, V. V.; Bahri, M.; Ersen, O.; Chernavskii, P. A.; Filimonov, D.; Khodakov, A. Y., Effects of the promotion with bismuth and lead on direct synthesis of light olefins from syngas over carbon nanotube supported iron catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, 234, 153-166.
- Guisnet, M.; Magnoux, P., Organic chemistry of coke formation. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 212, 83.

- Guisnet, M.; Costa, L.; Ribeiro, F. R., Prevention of zeolite deactivation by coking. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2009**, 305, 69-83.
- Guo, Z.; Zhu, W.; Sun, Q.; Miao, P.; Li, F.; Guo, L.; Yin, Q.; Xu, L., Synthesis of SAPO-34 molecular sieve by intermittent crystallization and its effect on catalytic performance. *Petroleum Process. Petrochem.* **2018**; 49, 12-17.
- Harmer, M. A.; Sun, Q., Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 221, 45-62.
- He, Z.; Jiao, Q.; Fang, Z.; Li, T.; Feng, C.; Li, H.; Zhao, Y., Light olefin production from catalytic pyrolysis of waste tires using nano-HZSM-5/ γ -Al₂O₃ catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2018**, 129, 66-71.
- Heinz, P. B., Compressors and modern process applications. **2006**. 1^o ed. 209-268. Wiley: New Jersey.
- Henry, M.; Bulut, M.; Vermandel, W.; Sels, B.; Jacobs, P.; Minoux, D.; Nesterenko, N.; Van Donk, S.; Dath, J. P., Low temperature conversion of linear C₄ olefins with acid ZSM-5 zeolites of homogeneous composition. *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, 413-414, 62-77.
- Heveling, J.; Nicolaidis, C. P.; Scurrall, P., Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerisation of ethylene. *Appl. Catal. A: Gen.* **1998a**, 173, 1-9.
- Heveling, J.; van der Beek, A.; de Pender, M., Oligomerization of ethene over nickel-exchanged zeolite Y into diésel-range product. *Appl. Catal.* **1998b**, 42, 325-336.
- Heveling, J.; Nicolaidis, C. P.; Scurrall, M. S., Activity and selectivity of nickel-exchanged silica-alumina catalysts for the oligomerization of propene and 1-butene into distillate-range products. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 248, 239-248.
- Hirota, Y.; Yamada, M.; Uchida, Y.; Sakamoto, Y.; Yokoi, T.; Nishiyama, N., Synthesis of SAPO-18 with low acidic strength and its application in conversion of dimethylether to olefins. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 232, 65-69.
- Honkela, M. L.; Root, A.; , M.; Krause, A. O. I., Comparison of ion-exchange resin catalysts in the dimerisation of isobutene. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 295, 216-223.
- Hou, X.; Qiu, Y.; Zhang, X.; Liu, G., Analysis of reaction pathways for n-pentane cracking over zeolites to produce light olefins. *Chem. Eng. J.* **2017**, 307, 372-381.

- Hu, C.; Xiao, R.; Zhang, H., Ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass over HZSM-5 in a two-stage fluidized-bed/fixed-bed combination reactor. *Bioresource Technol.* **2017**, 243, 1133-1140.
- Huang, S.; Liu, S.; Xin, W.; Xie, S.; Wang, Q.; Xu, L., Effect of reaction temperature and pressure on the metathesis reaction between ethene and 2-butene to propene on the $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -HY catalyst. *J. Nat. Gas Chem.* **2006**, 15, 93-99.
- Huang, W.-W.; Gong, F.-Y.; Zhai, Q.; Li, Q.-X., Catalytic transformation of bio-oil to olefins with molecular sieve catalysts. *Chinese J. Chem. Physics* **2012a**, 25, 441-447.
- Huang, W. Gong;F.; Fan, M.; Zhai, Q.; Hong, C.; Li, Q., Production of light olefins by catalytic conversion of lignocellulosic biomass with HZSM-5 zeolite impregnated with 6wt.% lanthanum. *Bioresource Technol.* **2012b**, 121, 248-255.
- Huang, X.; Aihemaitijiang, D.; Xiao, W., Reaction pathway and kinetics of C_3 - C_7 olefin transformation over high-silicon HZSM-5 zeolite at 400–490 °C. *Chem. Eng. J.* **2015**, 280, 222–232.
- Hulea, V.; Fajula, F., Ni-exchanged AlMCM-41—An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization. *J. Catal.* **2004**, 225, 213-222.
- Ibáñez, M.; Valle, B.; Bilbao, J.; Gayubo, A.; Castaño, P., Effect of operating conditions on the coke nature and HZSM-5 catalysts deactivation in the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Catal. Today* **2012**; 195, 106–113.
- Ibáñez, M.; Artetxe, M.; Lopez, G.; Elordi, G.; Bilbao, J.; Olazar, M.; Castaño, P., Identification of the coke deposited on an HZSM-5 zeolite catalyst during the sequenced pyrolysis–cracking of HDPE. *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, 148-149, 436-445.
- Ibáñez, M., Desactivación por coque de catalizadores de zeolita HZSM-5 en procesos de producción de olefinas, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, **2016**.
- Ibáñez, M.; Gamero, M.; Ruiz-Martínez, J.; Weckhuysen, B. M.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J.; Castaño, P., Simultaneous coking and dealumination of zeolite H-ZSM-5 during the transformation of chloromethane into olefins. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 296-306.
- Ibáñez, M.; Pérez-Urriarte, P.; Sánchez-Contador, M.; Bilbao, J.; Castaño, P., Nature and location of carbonaceous species in a composite HZSM-5 zeolite catalyst during the conversion of dimethyl ether into light olefins. *Catalysts* **2017**, 7, 254.

- Ibarra, Á.; Rodríguez, E.; Sedran, U.; Arandes, J. M.; Bilbao, J., Synergy in the cracking of a blend of bio-oil and vacuum gasoil under fluid catalytic cracking conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 1872-1880.
- Ibrahim, M. A.; Akhtar, M. N.; Cejka, J.; Montanari, E.; Balcar, H.; Kubu, M.; Al-Khattaf, S. S., Metathesis of 2-pentene over Mo and W supported mesoporous molecular sieves MCM-41 and SBA-15. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, 53, 119-126.
- Inaba, M.; Murata, K.; Takahara, I.; Inoue, K., Production of C₃₊ olefins and propylene from ethanol by Zr-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2012**, vol. 2012, Article ID 293485, 7 pages doi:10.1155/2012/293485
- Ipatieff, V. N. Catalytic polymerization of gaseous olefins by liquid phosphoric acid. I. Propylene. *J. Ind. Eng. Chem.* **1935a**, 27, 1067-1069.
- Ipatieff, V.; Corson, B. B.; Egloff, G. Polymerization, a new source for gasoline. *Ind. Eng. Chem.* **1935b**, 27, 1077-1081.
- Jhung, S. H.; Chang, J. S., Trimerization of isobutene over solid acid catalysts. *Catal. Surv. Asia* **2009**, 13, 229-236.
- Jiang, G.; Zhang, L.; Zhao, Z.; Zhou, X.; Duan, A.; Xu, C.; Gao, J., Highly effective P-modified HZSM-5 catalyst for the cracking of C₄ alkanes to produce light olefins. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, 340, 176-182.
- Jin, W.; Wang, B.; Tuo, P.; Li, C.; Li, L.; Zhao, H.; Gao, X.; Shen, B., Selective desilication, mesopores formation, and mto reaction enhancement via citric acid treatment of zeolite SAPO-34. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 4231-4236.
- Jung, J.; Kim, T.; Seo, G. Catalytic cracking of n-octane over zeolites with different pore structures and acidities. *Korean J. Chem. Eng.* **2004**, 21, 777-781.
- Keim, W., Oligomerization of ethylene to α -olefins: Discovery and development of the shell higher olefin process (SHOP). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12492-12496.
- Keuchler, K. H.; Brown, S. H.; Verberckmoes, A. A.; Silverberg, S. E.; Puttemans, M. R.; Welford, J.S., Olefin oligomerization and compositions therefrom, to Exxon Mobil Chemical **2013**. US Patent, 8, 481, 796
- Kim, Y. T.; Chada, J. P.; Xu, Z.; Pagan-Torres, Y. J.; Rosenfield, D. C.; Winniford, W. L.; Schmidt, E.; Huber, G. W. Low-temperature

- oligomerization of 1-butene with H-ferrierite. *J. Catal.* **2015**, 323, 33-44.
- Klepel, O.; Loubentsov, A.; Böllhamnn, W., Papp, H. Oligomerization as an important step and side reaction for skeletal isomerization of linear butenes on HZSM-5. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 255, 349-354.
- Knottenbelt, C., Moss gas “gas-to-liquid” diesel fuels—an environmentally friendly option. *Catal. Today* **2002**, 71, 437-445.
- Koempel, H.; Liebner, W., Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation. In *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bellot Noronha, F.; Schmal, M.; Falabella Sousa-Aguiar, E., Eds. Elsevier **2007**; 167, 261-267.
- Kolesnichenko, N. V.; Pavlov, V. S.; Stashenko, A. N.; Konnov, S. V.; Khadzhiev, S.N., Dimethyl ether conversion to olefins in a slurry reactor: the effect of MFI zeolite catalyst acidity and selectivity control. *React. Kinet., Mech. Catal.*, **2018**, 1-14.
- Konno, H.; Tago, T.; Nakasaka, Y.; Watanabe, G.; Masuda, T., Characterization and catalytic performance of modified nano-scale ZSM-5 for the acetone-to-olefins reaction. *Appl. Catal. A. Gen.* **2014**; 475, 127-133.
- Kresnawahjuesa, O.; Kühn, G. H.; Gorte, R. J.; Quierini, C. A., An examination of brønsted acid sites in h-[fe]zsm-5 for olefin oligomerization and adsorption. *J. Catal.* **2002**, 210, 106-115.
- Kriván, E.; Tomasek, S.; Hancsók, J., The oligomerization of high olefin containing hydrocarbon by-products to clean engine fuels. *J. Clean Prod.* **2016**, 136, 81-88.
- Kriván, E.; Valkai, I.; Hancsók, J., Investigation of production of motor fuel components on heterogeneous catalyst with oligomerization. *Top. Catal.* **2013**, 56, 831-838.
- Kulkarni, A.; Kumar, A.; Goldman, A. S.; Celik, F. E., Selectivity for dimers in pentene oligomerization over acid zeolites. *Catal. Commun.* **2016**, 75, 98-102.
- Kumar, N.; Mäki-Arvela, P.; Yläsalmi, T.; Villegas, J.; Heikkilä, T.; Leino, A. R.; Kordás, K.; Salmi, T.; Yu Murzin, D., Dimerization of 1-butene in liquid phase reaction: Influence of structure, pore size and acidity of Beta zeolite and MCM-41 mesoporous material. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 147, 127-134.
- Lacariere, A.; Robin, J.; Świerczyński, D.; Finiels, A.; Fajula, F.; Luck, F.; Hulea, V., Distillate-range products from non-oil-based sources by catalytic cascade reactions. *ChemSusChem* **2012**, 5, 1787-1792.

- Lai, Y.; Vesper, G., The nature of the selective species in Fe-HZSM-5 for non-oxidative methane dehydroaromatization. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5440-5452.
- Lallemand, M.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V., Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *301*, 196-201.
- Lallemand, M.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V. Ethylene oligomerization over Ni-containing mesostructures catalysts with MCM-41, MCM-48 and SBA-15 topologies. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *170*, 1863-1869.
- Lallemand, M.; Rusu, O. A.; Dumitriu, E.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V., NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *338*, 37-43.
- Lallemand, M.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V., Continuous stirred tank reactor for ethylene oligomerization catalyzed by NiMCM-41. *Chem. Eng. J.* **2011**, *172*, 1078-1082.
- Lavrenov, A. V.; Karpova, T. R.; Buluchevskii, E. A.; Bogdanets, E. N., Heterogeneous oligomerization of light alkenes: 80 years in oil refining. *Catal. Ind.* **2016**, *8*, 316-327.
- Leprince, P., *Petroleum Refining. Chap. 3. 2001. Conversion Processes.* Technip: Francia.
- Levenspiel, O., *Flujo de fluidos e intercambio de calor.* **1993**, 1^o ed. Reverté: Madrid.
- Li, X.; Li, B.; Xu, J., Synthesis and characterization of transitional metal-rich zeolite M-MFI (M=Fe, Co, Ni, Cu) with regular mesoporous channels. *Colloid. Surface. A* **2013**, *434*, 287-295.
- Li, X.-B.; Jiang, X.-Y., Propylene oligomerization to produce diesel fuel on Zr-ZSM-5 Catalyst. *Chem. Tech. Fuels Oil* **2013**, *49*, 156-164.
- Li, X.; Han, D.; Wang, H.; Liu, G.; Wang, B.; Li, Z.; Wu, J., Propene oligomerization to high-quality liquid fuels over Ni/HZSM-5. *Fuel* **2015**, *144*, 9-14.
- Li, F. W.; Ding, S. L.; Li, L.; Wang, S. X.; Li, Z. X., Catalytic pyrolysis of model compounds and waste cooking oil for production of light olefins over La/ZSM-5 catalysts. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **2016**, *40*, 012072.
- Li, F.; Ding, S.; Li, L.; Gao, C.; Zhong, Z.; Wang, S.; X Li, Z., Catalytic pyrolysis of model compounds and waste cooking oil for production

- of light olefins over La/ZSM-5 catalysts. IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. **40**, 2016, 40, 72.
- Li, P.; Li, D.; Yang, H.; Wang, X.; Chen, H., Effects of Fe-, Zr-, and Co-modified zeolites and pretreatments on catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 3004-3013.
- Li, X.; Kant, A.; He, Y.; Ludlow, D. K.; Rownaghi, A. A., Light olefins from renewable resources: selective catalytic dehydration of bioethanol to propylene over zeolite and transition metal oxide catalysts. *Catal. Today*, **2016**, *276*, 62-77.
- Li, J.; Li, T.; Ma, H.; Sun, Q.; Li, C.; Ying, W.; Fang, D., Kinetics of coupling cracking of butene and pentene on modified HZSM-5 catalyst. *Chem. Eng. J.* **2018**, *346*, 397-405.
- Li, X.; Li, W.; Rezaei, F.; Rownaghi, A., Catalytic cracking of n-hexane for producing light olefins on 3D-printed monoliths of MFI and FAU zeolites. *Chem. Eng. J.* **2018**, *333*, 545-553.
- Liang, J.; Morgan, H. M.; Liu, Y.; Shi, A.; Lei, H.; Mao, H.; Bu, Q., Enhancement of bio-oil yield and selectivity and kinetic study of catalytic pyrolysis of rice straw over transition metal modified ZSM-5 catalyst. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2017**, *128*, 324-334.
- Likun, P. K. W.; Zhang, H.; Ryabov, G.; Vitidsant, T.; Reubroycharoen, P.; Xiao, R., Comparison of catalytic and non-catalytic pyrolysis of ten typical biomass feedstocks to produce aromatics and olefins in a fluidized bed reactor. *Environ. Prog. Sustain.* **2018**, *37*, 1371-1379.
- Lin, S.; Shi, L.; Zhang, H.; Zhang, N.; Yi, X.; Zheng, A.; Li, X., Tuning the pore structure of plug-containing Al-SBA-15 by post-treatment and its selectivity for C₁₆ olefin in ethylene oligomerization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *184*, 151-161.
- Lin, H.-T.; Huang, M.-S.; Luo, J.-W.; Lin, L.-H.; Lee, C.-M.; Ou, K.-L., Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 1355-1363.
- Lippens, B. C.; de Boer, J. H., Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *J. Catal.* **1965**, *4*, 319-323.
- Liu, S.; Liu, G.; Liu, Z.; Sun, X., Butene-2 oligomerization to heavy olefins over ZSM-5 zeolite. *Pet. Sci. Technol.* **2009**, *27*, 1653-1660.
- Liu, Y.; Xu, Y.; Lu, J., Conversion of ethanol to light olefins over ZSM-5 catalysts. *Progress Chem.* **2010**, *22*, 754-759.

- Liu, C.; Wang, H.; Karim, A. M.; Sun, J.; Wang, Y., Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7594-7623.
- Liu, F.; Wang, X.; Xu, F.; Lin, Q.; Pan, H.; Wu, H.; Cao, J., Fabrication and characterization of composites comprising (CHA) SAPO-34 with (MFI) ZSM-5 topologies and their catalytic performances on MTO reaction. *Microporous Mesoporous Mat*, **2017**, 252, 197-206.
- Liu, Z.; Ren, S.; Yu, X.; Chen, X.; Wang, G.; Wu, X.; Yu, G.; Qiu, M.; Yang, C.; Sun, Y., Melting-assisted solvent-free synthesis of hierarchical SAPO-34 with enhanced methanol to olefins (MTO) performance. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 423-427.
- Lizarraga, J. M., Termodinámica de sistemas multicomponentes. UPV/EHU Ed., **2016**, 335
- Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6092-6093.
- Lopez, G.; Artetxe, M.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M., Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2017**, 73, 346-368.
- Mahdi, H. I.; Muraza, O., Conversion of isobutylene to octane-booster compounds after methyl tert-butyl ether phaseout: the role of heterogeneous catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 11193-11210.
- Maia, A. J.; Louis, B.; Lam, Y. L.; Pereira, M. M., Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design. *J. Catal.* **2010**, 269, 103-109.
- Maia, A. J.; Oliveira, B. G.; Esteves, P. M.; Louis, B.; Lam, Y. L.; Pereira, M. M., Isobutane and n-butane cracking on Ni-ZSM-5 catalyst: Effect on light olefin formation. *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, 403, 58-64.
- Marchionna, M.; Di Girolamo, M.; Patrini, R., Light olefins dimerization to high quality gasoline components. *Catal. Today* **2001**, 65, 397-403.
- Martens, J. A.; Jacobs, P. A., Chapter 14 Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C., Eds. Elsevier: **2001**; 137,633-671.
- Martens J. A.; Verrelst Wim, H.; Mathys Georges, M.; Brown Stephen, H.; Jacobs Pierre, A., Tailored catalytic propene trimerization over acidic zeolites with tubular pores. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, 44, 5687-5690.

- Martínez, A.; Arribas, M. A.; Concepción, P.; Moussa, S., New bifunctional Ni–H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene. *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, 467, 509-518.
- Martínez, C.; Doskocil, E. J.; Corma, A., Improved THETA-1 for light olefins oligomerization to diesel: influence of textural and acidic properties. *Top. Catal.* **2014**, 57, 668-682.
- Martínez-Franco, R.; Li, Z.; Martínez-Triguero, J.; Moliner, M.; Corma, A., Improving the catalytic performance of SAPO-18 for the methanol-to-olefins (MTO) reaction by controlling the Si distribution and crystal size. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 2796-2806.
- Mazoyer, E.; Szeto, K. C.; Merle, N.; 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. *J. Catal.*, **2013**, 301, 1-7.
- Mehlberg, R. L.; Pujadó, P. R.; Ward, D. J., Olefin condensation. In *Handbook of Petroleum Processing*, **2015**; 1, 457-478.
- Meister, J. M.; Black, S. M.; Muldoon, B. S.; Wei, D. H.; Roeseler, C. M. Optimize alkylate production for clean fuels. *Hydrocarbon Process.* **2000**, 79, 63.
- Melián-Cabrera, I.; Espinosa, S.; Groen, J. C.; Linden, B. V. D.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A., Utilizing full-exchange capacity of zeolites by alkaline leaching: Preparation of Fe-ZSM₅ and application in N₂O decomposition. *J. Catal.* **2006**, 238, 250-259.
- Meyers, R.A., *Handbook of Petroleum Refining processes*. **2016**. 4th ed. McGraw Hill.
- Mier, D.; Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Olazar, M.; Bilbao, J., Synergies in the production of olefins by combined cracking of n-butane and methanol on a HZSM-5 zeolite catalyst. *Chem. Eng. J.* **2010**, 160, 760-769.
- Mier, D.; Aguayo, A. T.; Gamero, M.; Gayubo, A. G.; Bilbao, J., Kinetic modeling of n-butane cracking on HZSM-5 zeolite catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 8415-8423.
- Mirza, K.; Ghadiri, M.; Haghghi, M.; Afghan, A., Hydrothermal synthesis of modified Fe, Ag and K-SAPO-34 nanostructured catalysts used in methanol conversion to light olefins. *Microp. Mesop. Mater.* **2018**, 260, 155-165.
- Mlinar, A. N.; Zimmerman, P. M.; Celik, F. E.; Head-Gordon, M.; Bell, A. T., Effects of Brønsted-acid site proximity on the oligomerization of propene in H-MFI. *J. Catal.* **2012**, 288, 65-73.

- Mohammadkhani, B.; Haghghi, M.; Sadeghpour, P., Altering C₂H₄/C₃H₆ yield in methanol to light olefins over HZSM-5, SAPO-34 and SAPO-34/HZSM-5 nanostructured catalysts: Influence of Si/Al ratio and composite formation. *RSC Adv.* **2016**, 6, 25460-25471.
- Mol, J. C., Industrial applications of olefin metathesis. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2004**, 213, 39-45.
- Montesinos, H.; Julián, I.; Herguido, J.; Menéndez, M., Effect of the presence of light hydrocarbon mixtures on hydrogen permeance through Pd–Ag alloyed membranes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40, 3462-3471.
- Moon, S.; Chae, H. J.; Park, M. B., Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties. *Appl. Catal. A: Gen.* **2018**, 553, 15-23.
- Mukherjee, D.; Park, S. E.; Reddy, B. M., CO₂ as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry. *J. CO₂ Utilization* **2016**, 16, 301-312.
- Muraza, O.; Bakare, I. A.; Tago, T.; Konno, H.; Taniguchi, T.; Al-Amer, A. M.; Yamani, Z. H.; Nakasaka, Y.; Masuda, T., Selective catalytic cracking of n-hexane to propylene over hierarchical MTT zeolite. *Fuel* **2014**, 135, 105-111.
- Muraza, O., Maximizing diesel production through oligomerization: A landmark opportunity for zeolite research. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 781-789.
- Ng, S.; Shi, H.; Heshka, N. E.; Zhang, Y. Little, E., Laboratory production of biofuels and biochemicals from a rapeseed oil through catalytic cracking conversion. *J. Vis. Exp.* **2016**, 115.
- Ni, Z.; Qin, H.; Kang, S.; Bai, J.; Wang, Z.; Li, Y.; Zheng, Z.; Li, X., Effect of graphitic carbon modification on the catalytic performance of Fe@SiO₂-GC catalysts for forming lower olefins via Fischer-Tropsch synthesis. *J. Colloid Interf. Sci.* **2018**, 516, 16-22.
- Nicholas, C. P.; Laipert, L.; Prabhakar, S., Oligomerization of light olefins to gasoline: An advanced NMR characterization of liquid products. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 9140-9146.
- Nicholas, C. P., Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals. *Appl. Catal. A: Gen.* **2017**, 543, 82-97.
- Nicholas, C. P.; Nemeth, L. T.; Plencner, W. M.; Mezza, T. M.; Nicholas, C. L.; Prabhakar, S.; Sinkler, W., Elucidation of phosphorus interaction in dual component zeolite/matrix catalysts: Selectivity control in

- olefin oligomerization with MTW/Al₂O₃. *Appl. Catal. A: Gen* **2017**, 536, 75-84.
- Nilsen, M. H.; Svelle, S.; Aravinthan, S.; Olsbye, U., The conversion of chloromethane to light olefins over SAPO-34: The influence of dichloromethane addition. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, 367, 23-31.
- Nowicka, E.; Reece, C.; Althahban, S. M.; Mohammed, K. M. H.; Kondrat, S. A.; Morgan, D.J., He, Q., Willock, D. J., Golunski, S., Kiely, C. J., Hutchings, G. J., Elucidating the role of CO₂ in the soft oxidative dehydrogenation of propane over ceria-based catalysts. *ACS Catal.* **2018**, 8, 3454-3468.
- Obradović, A.; Thybaut, J. W.; Marin, G. B., Oxidative coupling of methane: Opportunities for microkinetic model-assisted process implementations. *Chem. Eng. Techn.* **2016**, 39, 1996-2010.
- Ochoa, A.; Ibarra, Á.; Bilbao, J. Arandes, J. M.; Castaño, P., Assessment of thermogravimetric methods for calculating coke combustion-regeneration kinetics of deactivated catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, 171, 459-470.
- O'Connor, C. T.; Kojima, M.; Schumann, W. K., The oligomerization of C₄ alkenes over cationic exchange resins. *Appl. Catal.* **1985**, 16, 193-207.
- Olah, G.; Molnar, A.; Prakash, G.K., *Hydrocarbon chemistry.* **2018**. 3^o ed. Wiley: USA.
- Olazar, M.; Aguado, R., Bilbao, J.; Barona, A., pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst. *AIChE J.* **2000**; 46, 1025-1033.
- Olazar, M.; Lopez, G.; Arabiourrutia, M.; Elordi, G.; Aguado, R.; Bilbao, J., Kinetic modelling of tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2008**, 81, 127-132.
- Oliveira, P.; Borges, P.; Pinto, R. R.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Védrine, J. C.; Ribeiro, F. R., Light olefin transformation over ZSM-5 zeolites with different acid strengths – A kinetic model. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 384, 177-185.
- Olsbye, U.; Saure, O. V.; Muddada, N. B.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Nilsen, M. H.; Lillerud, K. P.; Svelle, S., Methane conversion to light olefins—How does the methyl halide route differ from the methanol to olefins (MTO) route? *Catal. Today* **2011**, 171, 211-220.
- Olsbye, U.; Svelle, S.; Bjørgen, M.; Beato, P.; Janssens, T. V. W.; Joensen, F.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P., Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5810-5831.

- Olusola, O. J.; Sandip, M.; Nkem, A.; Biswajit, C.; Sudip, M., Lower alkanes dehydrogenation: strategies and reaction routes to corresponding alkenes. *Fuel Process. Tech.* **2016**, 149, 239-255.
- Pawelec, B.; Mariscal, R.; Navarro, R. M.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G., Simultaneous 1-pentene hydroisomerisation and thiophene hydrodesulphurisation over sulphided Ni/FAU and Ni/ZSM-5 catalysts. *Appl. Catal. A: Gen* 2004, 262, 155-166.
- Peratello, S.; Molinari, M.; Bellussi, G.; Perego, C., Olefins oligomerization: thermodynamics and kinetics over a mesoporous silica–alumina. *Catal. Today* 1999, 52, 271-277.
- Pereira, M. M.; Vieira, A.; Pereira, E. B.; Santos, L. R. M. D.; Lam, Y. L., Propylene conversion in Ferrierite: Effect of mesoporous formation. *Appl. Catal. A: Gen.* **2017**, 548, 89-95.
- Pérez-Uriarte, P., Proceso catalítico de transformación de dimetil éter en olefinas (DTO). Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, **2015**.
- Pérez-Uriarte, P.; Ateka, A.; Gamero, M.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Effect of the operating conditions in the transformation of DME to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016a**, 55, 6569-6578.
- Pérez-Uriarte, P.; Gamero, M.; Ateka, A.; Díaz, M.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Effect of the acidity of HZSM-5 zeolite and the binder in the DME transformation to olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016b**, 55, 1513-1521.
- Pérez-Uriarte, P.; Ateka, A.; Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Bilbao, J., Kinetic model for the reaction of DME to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst. *Chem. Eng. J.* **2016c**, 302, 801-810.
- Pérez-Uriarte, P.; Ateka, A.; Gayubo, A. G.; Cordero-Lanzac, T.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Deactivation kinetics for the conversion of dimethyl ether to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst. *Chem. Eng. J.* **2017**, 311, 367-377.
- Phung, T. K.; Proietti Hernández, L.; Lagazzo, A.; Busca, G., Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects. *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, 493, 77-89.
- Popov, A. G.; Pavlov, V. S.; Ivanova, I. I., Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts. *J. Catal.* **2016**, 335, 155-164.
- Posada, J. A.; Patel, A. D.; Roes, A.; Blok, K.; Faaij, A. P. C.; Patel, M. K., Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries:

- Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products. *Bioresource Technol.* **2013**, 135, 490-499.
- Prinsloo, N. M., Solid phosphoric acid oligomerisation: Manipulating diesel selectivity by controlling catalyst hydration. *Fuel Process. Technol.* **2006**, 87, 437-442.
- Pujado, P. R., Ward, D. J., Catalytic olefin condensation. Chapter 9.2. *Handbook of petroleum processing*, **2006**. Wiley: Nueva Jersey.
- Qu, W.; Zhou, Q.; Wang, Y.-Z.; Zhang, J.; Lan, W.-W.; Wu, Y.-H.; Yang, J.-W.; Wang, D.-Z., Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities. *Poly. Degrad. Stabil.* **2006**, 91, 2389-2395.
- Quann, R. J.; Green, L. A.; Tabak, S. A.; F. J., Krambeck, Chemistry of olefin oligomerization over ZSM-5 catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 565-570.
- Ren, T.; Patel, M. K.; Blok, K., Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. *Energy* **2008**, 33, 817-833.
- Reuben, B.; Wittcoff, H., The SHOP process: An example of industrial creativity. *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 605.
- Rodríguez, E.; Palos, R.; Gutiérrez, A.; Arandes, J. M.; Bilbao, J., Production of non-conventional fuels by catalytic cracking of scrap tires pyrolysis oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019b**, 58, 5158-5167.
- Rodríguez, E.; Gutiérrez A.; Palos, R.; Azkoiti, M. J.; Arandes, J. M.; Bilbao, J., Cracking of scrap tires pyrolysis oil in a fluidized bed reactor under catalytic cracking unit conditions: effects of operating conditions. *Energy Fuels* **2019a**, 33, 3133-3143.
- Rodríguez-Vega, P. Experimental development and modeling of a membrane reactor for the direct synthesis of DME with CO₂ valorization. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, **2019**.
- Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J. WINPLOTR, a graphic tool for powder diffraction. **2014**. <https://bit.ly/2KRJ3Yv>
- Romero, M. D.; Calles, J.; Rodríguez, A.; de Lucas, A., Hydroconversion of n-decane on bifunctional Ni/HZSM-5 catalysts: effect of zeolite Si/Al ratio and metal loading. *Anal. Quim.* **1998**; 94, 71-77.
- Rossetti, I.; Compagnoni, M.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Di Michele, A.; Millot, Y.; Dzwigaj, S., Ethylene production via catalytic dehydration

- of diluted bioethanol: A step towards an integrated biorefinery. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, 210, 407-420.
- Sadeghpour, P.; Haghighi, M., Incorporation of mono and bimetallic MnNi into SAPO-34 framework used in conversion of methanol to ethylene and propylene: Alteration of acidic properties and catalytic performance. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **2018**, 13, e2163.
- Sadrameli, S. M., Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review. *Fuel* **2015**, 140, 102-115.
- Sadrameli, S.M., Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking. *Fuel* **2016**, 173, 285-297.
- Sánchez-Contador, M.; Ateka, A. Aguayo, A. T.; Bilbao, J., Behavior of SAPO-11 as acid function in the direct synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 63, 245-254.
- Sánchez-Contador, M.; Ateka, A.; Rodríguez-Vega, P.; Bilbao, J.; Aguayo, A. T., Optimization of the Zr content in the CuO-ZnO-ZrO₂/SAPO-11 catalyst for the selective hydrogenation of CO+CO₂ mixtures in the direct synthesis of dimethyl ether. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 1169-1178.
- Sánchez-Contador, M.; Ateka, A.; Ibáñez, M.; Bilbao, J.; Aguayo, A. T., Influence of the operating conditions on the behavior and deactivation of a CuO-ZnO-ZrO₂@SAPO-11 core-shell-like catalyst in the direct synthesis of DME. *Renew. Energy* **2019**, 138, 585-597.
- Sanfilippo, D.; Miracca, I., Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering. *Catal. Today* **2006**, 111, 133-139.
- Sarazen, M. L.; Daskocil, E.; Iglesia, E., Catalysis on solid acids: Mechanism and catalyst descriptors in oligomerization reactions of light alkenes. *J. Catal.* **2016**, 344, 553-570.
- Sarazen, M. L.; Daskocil, E.; Iglesia, E., Effects of void environment and acid strength on alkene oligomerization selectivity. *ACS Catal.* **2016**, 6, 7059-7070.
- Schmidt, R.; Welch, M. B.; Randolph, B. B., Oligomerization of C₅ Olefins in Light Catalytic Naphtha. *Energy Fuels* **2008**, 22, 1148-1155.
- Schneider, J.; Struve, M.; Trommler, U.; Schlüter, M.; Seidel, L.; Dietrich, S.; Rönsch, S., Performance of supported and unsupported Fe and Co catalysts for the direct synthesis of light alkenes from synthesis gas. *Fuel Process. Technol.* **2018**, 170, 64-78.

- Schwarz, S.; Kojima, M.; O'Connor, C. T., Effect of stirring, extrusion and pelletisation on high pressure propene oligomerisation and xylene isomerisation over ZSM-5. *Appl. Catal.* **1991**, *68*, 81-96.
- Sedighi, M.; Keyvanloo, K.; Towfighi, J., Kinetic study of steam catalytic cracking of naphtha on a Fe/ZSM-5 catalyst. *Fuel* **2013**, *109*, 432-438.
- Shao, S.; Zhang, H.; Xiao, R.; Li, X.; Cai, Y., Controlled regeneration of ZSM-5 catalysts in the combined oxygen and steam atmosphere used for catalytic pyrolysis of biomass-derivates. *Energy Conv. Manage.* **2018**, *155*, 175-181.
- Sharma, S. B.; Meyers, B. L.; Chen, D. T.; Miller, J.; Dumesic, J. A., Characterization of catalyst acidity by microcalorimetry and temperature-programmed desorption. *Appl. Catal. A: Gen.* **1993**, *102*, 253-265.
- Shen, B.; Wu, C.; Wang, R.; Guo, B.; Liang, C., Pyrolysis of scrap tyres with zeolite USY. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 1065-1073.
- Silva, A. F.; Fernandes, A.; Neves, P.; Antunes, M.; Rocha, S.; Ribeiro, M.; Silva, C. M.; Valente, A., Mesostructured Catalysts Based on the BEA Topology for Olefin Oligomerisation. *ChemCatChem* **2017**, *10*, 2741-2756.
- Silva, A. F.; Fernandes, A. Antunes, M. M. Ribeiro, M. F.; Silva, C. M.; Valente, A. A., Catalytic conversion of 1-butene over modified versions of commercial ZSM-5 to produce clean fuels and chemicals. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1-15.
- Smith, R. L.; Svelle, S.; del Campo, P.; Fuglerud, T.; Arstad, B.; Lind, A.; Chavan, S.; Attfield, M. P.; Akporiaye, D.; Anderson, M. W., CHA/AEI intergrowth materials as catalysts for the Methanol-to-Olefins process. *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, *505*, 1-7.
- Stöcker, M., Methanol to Olefins (MTO) and Methanol to Gasoline (MTG). *Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reactions and Applications*, **2010**, *2*, 687-711.
- Tabak, S. A.; Avidan, A. A.; Krambeck, F. J., Production of synthetic gasoline and diesel fuel from nonpetroleum resources, **1986a**; *Chem. Soc., Div. Gas Fuel Chem., Prepr.*; *31*: 2, 191, United States.
- Tabak, S.A.; Krambeck, F. J.; Garwood, W. E., Conversion of propylene and butylene over ZSM-5 catalyst. *AIChE J.* **1986b**, *32*, 1526-1531.
- Tanaka, M.; Itadani, A.; Kuroda, Y.; Iwamoto, M., Effect of pore size and nickel content of ni-mcm-41 on catalytic activity for ethene

- dimerization and local structures of nickel ions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 5664-5672.
- Tang, G.; Li, M.; Wang, B.; Fang, Y.; Tan, T., Selective conversion of butanol into liquid branched olefins over zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 265, 172-178.
- Taniguchi, T.; Nakasaka, Y.; Yoneta, K.; Tago, T.; Masuda, T., Size-controlled synthesis of MFI metallosilicate and their catalytic performance on acetone to olefins reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 224, 68-74.
- Teketel, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K.-P.; Beato, P.; Svelle, S., Selectivity control through fundamental mechanistic insight in the conversion of methanol to hydrocarbons over zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 136, 33-41.
- Telalović, S.; Hanefeld, U., Noncovalent immobilization of chiral cyclopropanation catalysts on mesoporous TUD-1: Comparison of liquid-phase and gas-phase ion-exchange. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 372 217-223.
- Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of Surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051-1069.
- Tian, P.; Wei, Y.; Ye, M.; Liu, Z., Methanol to Olefins (MTO): From fundamentals to commercialization. *ACS Catal.* **2015**, 5, 1922-1938.
- Toch, K.; Thybaut, J. W.; Marin, G. B., Ethene oligomerization on Ni-SiO₂-Al₂O₃: experimental investigation and single-event microkinetic modeling. *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, 489, 292-304
- Tsunoda, T.; Sekiguchi, M., The omega process for propylene production by olefin interconversion. *Catal. Surv. Asia* **2008**; 12, 1-5.
- Valle, B.; Castaño, P.; Olazar, M.; Bilbao, J.; Gayubo, A. G., Deactivating species in the transformation of crude bio-oil with methanol into hydrocarbons on a HZSM-5 catalyst. *J. Catal.* **2012**, 285, 304-314.
- Van Grieken, R.; Escola, J. M.; Rodríguez, R., Liquid phase oligomerization of 1-hexene over mesoporous aluminosilicates and nanocrystalline HZSM-5. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Čejka, J.; Žilková, N.; Nachtigall, P., Eds. Elsevier: **2005**; 158, 1733-1740.
- Van Grieken, R.; Escola, J. M.; Moreno, J.; Rodríguez, R., Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and

- micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. A: Gen* **2006**, 305, 176-188.
- Van Grieken, R.; Escola, J. M.; Moreno, J.; Rodríguez, R., Nitrogen and sulphur poisoning in alkene oligomerization over mesostructured aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41) and nanocrystalline n-HZM-5. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, 337, 173-183.
- Van Grieken, R.; Escola, J. M.; Rodríguez, R., Liquid phase oligomerization of 1-hexene over mesoporous aluminosilicates and nanocrystalline HZSM-5. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Čejka, J.; Žilková, N.; Nachtigall, P., Eds. Elsevier: **2005**; 158, 1733-1740.
- Vaughan, J. S.; O'Connor, C. T.; Fletcher, J. C. Q., Propene oligomerization and xylene and methyl-pentene isomerization over SAPO-11 and MeAPSO-11. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Weitkamp, J.; Karge, H. G.; Pfeifer, H.; Hölderich, W., Eds. Elsevier: **1994**; 84, 1709-1716.
- Verboekend, D.; Villaescusa, L. A.; Thomas, K.; Stan, I.; Pérez-Ramírez, J., Acidity and accessibility studies on mesoporous ITQ-4 zeolite. *Catal. Today* **2010**, 152, 11-16.
- Von Aretin, T.; Standl, S.; Tonigold, M.; Hinrichsen, O., Optimization of the product spectrum for 1-pentene cracking on ZSM-5 using single-event methodology. Part 1: Two-zone reactor. *Chem. Eng. J.* **2017**, 309, 886-897.
- 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. *Catal. Lett.* **2008**; 124,150-156.
- Wang, J.; Bi, P.; Zhang, Y.; Xue, H.; Jiang, P.; Wu, X.; Liu, J.; Wang, T.; Li, Q., Preparation of jet fuel range hydrocarbons by catalytic transformation of bio-oil derived from fast pyrolysis of straw stalk. *Energy* **2015**, 86, 488-499.
- Wang, Y.; Chen, S.-L.; Gao, Y.-L.; Cao, Y.-Q.; Zhang, Q.; Chang, W.-K.; Benziger, J. B., Enhanced methanol to olefin catalysis by physical mixtures of sapo-34 molecular sieve and MgO. *ACS Catal.* **2017**, 7, 5572-5584.
- Wang, F.; Xia, W.; Mu, X.; Chen, K.; Wang, L., Experimental and molecular simulation studies on ethanol conversion to propylene over different zeolite catalyst. *Catal. Lett.* **2018**; 148.
- Webb, P. A.; Orr, C. Analytical methods in fine particle technology. **1997**. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA U.S.A.

- Williams, P. T.; Brindle, A. J., Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature. *Fuel* **2002a**, 81, 2425-2434.
- Williams, P. T., Brindle, A. J., Fluidised bed catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst: type ratio and catalyst temperature. *Waste Manage. Res.* **2002b**, 20, 546-555.
- Williams, P. T., Brindle, A. J., Fluidised bed pyrolysis and catalytic pyrolysis of scrap tyres. *Environ. Technol.* **2003**, 24, 921-929.
- Witpathomwong, C.; Longloilert, R.; Wongkasemjit, S.; Jitkarnka, S., Improving light olefins and light oil production using Ru/MCM-48 in catalytic pyrolysis of waste tire. *Energy Procedia* **2011**, 9, 245-251.
- Wojciechowski, B. W.; Corma, A., Catalytic cracking: Catalysts, chemistry, and kinetics. Marcel Dekker Inc., New York, NY: United States, **1986**.
- Wulfers, M. J.; Lobo, R. F., Assessment of mass transfer limitations in oligomerization of butene at high pressure on H-beta. *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, 505, 394-401.
- Xu, R. F., Liu, J. X., Liang, C. C., Jia, W. H., Li, F. F., Guo, H. C., Effect of alkali metal ion modification on the catalytic performance of nano-HZSM-5 zeolite in butene cracking. *J. Fuel Chem. Technol.* **2011**, 39, 449-454.
- Xu, T.; Zhang, Q.; Song, H.; Wang, Y., Fluoride-treated H-ZSM-5 as a highly selective and stable catalyst for the production of propylene from methyl halides. *J. Catal.* **2012**, 295, 232-241.
- Xu, Z.; Li, J.; Qian, W.; Ma, H.; Zhang, H.; Ying, W., Synthesis of core-shell SAPO-34@SAPO-18 composites by the epitaxial growth method and their catalytic properties for the MTO reaction. *RSC Adv.* **2017**, 7, 54866-54875.
- Yang, S. M.; Guo, D. H.; Lin, J. S.; Wang, G. T., 1-butene conversion over SAPO-11 and MeAPO-11. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Weitkamp, J.; Karge, H. G.; Pfeifer, H.; Hölderich, W., Eds. Elsevier: **1994**, Vol. 84, pp 1677-1684.
- Yasuda, M., Takenouchi, Y., Nitta, Y., Ishii, Y., Ohta, K. Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam) as a high-potential bio-ethanol resource. *Bioenergy Res.* **2015**, 8, 1303-1309.
- Yin, C.; Zhao, R.; Liu, C., Transformation of olefin over Ni/HZSM-5 catalyst. *Fuel* **2005**, 84, 701-706.
- Yoon, J. W.; Chang, J.-S.; Lee, H.-D.; Kim, T.-J.; Jhung, S. H., Trimerization of isobutene over cation exchange resins: Effect of

- physical properties of the resins and reaction conditions. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2006**, 260, 181-186.
- Yoon, J. W.; Lee, J. H.; Chang, J.-S.; Choo, D. H.; Lee, S. J.; Jung, S. H., Trimerization of isobutene over zeolite catalysts: Remarkable performance over a ferrierite zeolite. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 967-970.
- Yoon, J. W.; Jung, S. H.; Choo, D. H.; Lee, S. J.; Lee, K.-Y.; Chang, J.-S., Oligomerization of isobutene over dealuminated Y zeolite catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, 337, 73-77.
- Zakaria, Z. Y.; Linnekoski, J.; Amin, N. A. S., Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. *Chem. Eng. J.* **2012**, 207-208, 803-813.
- Zámotný, P.; Bělohav, Z.; Šmidrkal, J., Production of olefins via steam cracking of vegetable oils. *Resour., Conserv. Recycl.* **2012**, 59, 47-51.
- Zhang, Y.; Bai, G.; Yan, X.; Li, Y.; Zeng, T.; Wang, J.; Wang, H.; Xing, J.; Luan, D.; Tang, X.; Chen, L., Amination of ethanolamine over cobalt modified H-ZSM-5 catalysts. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1102-1106.
- Zhang, H.; Zheng, J.; Xiao, R., Catalytic pyrolysis of willow wood with Me/ZSM-5 (Me = Mg, K, Fe, Ga, Ni) to produce aromatics and olefins. *Bioresour.* **2013**, 8, 5612-5621.
- Zhang, J.; Yan, Y.; Chu, Q.; Feng, J., Solid phosphoric acid catalyst for propene oligomerization: Effect of silicon phosphate composition. *Fuel Process. Technol.* **2015**, 135, 2-5.
- Zhang, Z.; Bi, P.; Jiang, P.; Fan, M.; Deng, S.; Zhai, Q.; Li, Q., Production of gasoline fraction from bio-oil under atmospheric conditions by an integrated catalytic transformation process. *Energy* **2015**, 90, 1922-1930.
- Zhang, Z.; Ding, J.; Chai, R.; Zhao, G.; Liu, Y.; Lu, Y., Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: A promising CeO₂-ZrO₂-modified NiO-Al₂O₃/Ni-foam catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.* **2018a**, 550, 151-159.
- Zhang, S.; Yang, M.; Shao, J.; Agblevor, F. A.; Chen, H., The conversion of biomass to light olefins on Fe-modified ZSM-5 catalyst: Effect of pyrolysis parameters. *Sci. Tot. Environ.* **2018b**, 628-629, 350-357.
- Zhao, D.; Peidong, Y.; Qisheng, H.; Bradley F, C.; Galen D, S., Topological construction of mesoporous materials. *Current Op. Solid State Mat. Sci.* **1998**, 3, 111-121.

- Zhao, D.; Zhang, Y.; Li, Z.; Wang, Y.; Yu, J., Synthesis of AEI/CHA intergrowth zeolites by dual templates and their catalytic performance for dimethyl ether to olefins. *Chem. Eng. J.* **2017**, *323*, 295-303.
- 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. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *288*, 134-142.
- Zhu, B.; Doherty, C. M.; Hu, X.; Hill, A. J.; Zou, L.; Lin, Y. S.; Duke, M., Designing hierarchical porous features of ZSM-5 zeolites via Si/Al ratio and their dynamic behavior in seawater ion complexes. *Microp. Mesop. Mater.* **2013**, *173*, 78-85.
- Zhu, H.; Anjum, D. H.; Wang, Q.; Abou-Hamad, E.; Emsley, L.; Dong, H.; Laveille, P.; Li, L.; Samal, A. K.; Basset, J.-M., Sn surface-enriched Pt–Sn bimetallic nanoparticles as a selective and stable catalyst for propane dehydrogenation. *J. Catal.* **2014**, *320*, 52-62.
- Zhu, C.; Zhang, M.; Huang, C.; Zhong, L.; Fang, K., Carbon-encapsulated highly dispersed FeMn nanoparticles for Fischer–Tropsch synthesis to light olefins. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 2413-2421.



Anexos

ANEXO A. IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS LÍQUIDOS

Tabla A.1. Compuestos identificados en la fase líquida operando a presión atmosférica.

Nº	Compuesto	t _R (min)	Agrupación
1	Propeno	2.91	C ₃ ⁼
2	Isobutano	3.00	C ₄
3	1-Buteno	3.05	C ₄ ⁼
4	2-Buteno (E)	3.10	
5	2-Buteno (Z)	3.14	
6	3-Metil-2-buteno	3.26	C ₅ ⁼
7	Isopentano	3.33	C ₅
8	1-Penteno	3.43	C ₅ ⁼
9	2-Metil-2-buteno	3.47	
10	2-Penteno (E)	3.54	
11	n-pentano	3.60	C ₅
12	2-Penteno (Z)	3.63	C ₅ ⁼
13	2-Metil-1-penteno	3.99	C ₆ ⁼
14	4-Metil-2-penteno	4.09	
15	2-Metil-2-penteno	4.12	
16	3-Metilpentano	4.30	C ₆
17	1-Hexeno	4.40	C ₆ ⁼
18	n-hexano	4.55	C ₆
19	3-Hexeno (E)	4.60	C ₆ ⁼
20	2,3-dimetil-2-buteno	4.69	
21	3-Metil-2-penteno	4.77	
22	2-Hexeno (Z)	4.86	
23	2,3-Dimetil-1-buteno	4.97	
24	3,3-Dimetil-1-buteno	5.20	
25	5-Metil-2-hexeno	5.50	
26	2,4-Dimetil-1-penteno	5.57	C ₇ ⁼
27	3,4-Dimetil-2-penteno	5.68	
28	2-Metil-1,6-heptadieno	5.78	
29	2-Metil-3-hexeno	5.87	
30	3-Etil-1-penteno	6.07	
31	2-Hepteno	6.16	
32	3-Metil-Hexano	6.33	
33	4,4-Dimetil-2-penteno	6.47	

34	3,4-Dimetil-1-penteno	6.53	
35	5-Metil-2-hexeno	6.74	
36	1-Hepteno	6.86	
37	3-Metil-3-hexeno	6.96	
38	n-Heptano	7.10	C ₇
39	3-Metil-2-hexeno	7.23	
40	2-Hepteno	7.38	
41	3,3-Dimetil-1-penteno	7.45	
42	3-Etil-2-penteno	7.51	C ₇ =
43	2,3,3-Trimetil-1-buteno	7.60	
44	5-Metil-3-hexeno	7.66	
45	4,4-Dimetil-1-penteno	7.74	
46	1,1-Dietilciclopropano	7.81	C ₇
47	1,3,dimetilciclopentano	8.06	C ₆
48	2,5-Dimetilhexano	8.15	
49	2,4-Dimetilhexano	8.23	
50	2,2-Dimetil-3-hexeno	8.40	
51	3,4-Dimetil-3-hexeno	8.43	
52	3,4-Dimetil-2-hexeno	8.55	
53	2,4-Dimetil-3-hexeno	8.64	
54	2,3,3-trimetil-1-penteno	8.68	
55	3,5-Dimetil-2-hexeno	8.78	
56	2,3-Dimetil-1-hexeno	8.89	
57	4-Etil-2-hexeno	8.96	
58	2,4-Dimetil-1-hexeno	9.04	
59	3-Metil-4-metilenhexano	9.11	C ₈ =
60	2-Propil-1-penteno	9.19	
61	2,5-Dimetil-3-hexeno	9.24	
62	3-Octeno	9.37	
63	2,5-Dimetil-2-hexeno	9.46	
64	2-Metil-3-hepteno	9.58	
65	2,5-Dimetil-1-hexeno	9.68	
66	3-Etil-4-metil-2-penteno	9.86	
67	2,3-Dimetil-2-hexeno	9.92	
68	5-Metil-2-hepteno	10.04	
69	2,3,4-Trimetil-2-penteno	10.11	
70	Etilciclobutano	10.19	C ₇
71	4-Metil-3-hepteno	10.35	
72	2-Metil-1-hepteno	10.43	C ₈ =
73	3-Metil-3-hepteno	10.55	

74	1-octeno	10.63	
75	3-Etil-2-hexeno	10.71	
76	2,4-Dimetil-2-hexeno	10.76	
77	5-Metil-3-hepteno	10.86	
78	2-metil-1-hepteno	10.91	
79	n-octano	10.96	C ₈
80	4-Metilenheptano	11.04	
81	3,5,5-Trimetil-1-hexeno	11.21	C ₈ =
82	2-Octeno	11.29	
83	4-Octeno	11.39	
84	3-Metil-1-octeno	11.45	
85	2,6-Dimetil-3-hepteno	11.53	
86	3,5-Dimetil-3-hepteno	11.68	C ₉ =
87	4,4,5-Trimetil-2-hexeno	11.74	
88	3,4,4-Trimetil-2-hexeno	11.78	
89	2,2,4,4-Tetrametilpentano	11.86	C ₉
90	2,3-Dimetil-3-hepteno	11.93	C ₉ =
91	1-Etil-4-Metilciclohexano	12.01	C ₉
92	2,3,3-Trimetil-1-hexeno	12.16	
93	2,2-Dimetil-2-hexeno	12.28	
94	2,4-Dimetil-1-hepteno	12.41	
95	Metil etil ciclopenteno	12.48	
96	2-Noneno	12.56	
97	1-Noneno	12.64	
98	4-Noneno	12.76	C ₉ =
99	2,3-Dimetil-2-hepteno	12.86	
100	3-Noneno	13.00	
101	2,6-Dimetil-1-hepteno	13.13	
102	2,3-Dimetil-2-hepteno	13.23	
103	2,5-Dimetil-2-hepteno	13.37	
104	4,4,5-Trimetil-3-hexeno	13.43	
105	2,3,4-Trimetilhexano	13.53	C ₉
106	2,6-Dimetil-2-Hepteno	13.62	
107	2,4,4-Trimetil-1-hexeno	13.68	
108	3,3-Dimetil-1,6-heptadieno	13.76	C ₉ =
109	6-Metil-1-octeno	13.88	
110	1,1,2,3,3-Pentametilciclobutano	13.92	C ₉
111	7-Metil-3-octeno	13.99	
112	4-Etil-3-hepteno	14.12	C ₉ =
113	1,3-Dimetil-2-hepteno	14.16	

114	1-Metil-3-octeno	14.23	
115	2-Metil-2-octeno	14.49	
116	2-Metil-3-octeno	14.63	
117	6-Metil-2-octeno	14.71	
118	n-Noneno	15.00	C ₉
119	4-etil-3-octeno	15.44	
120	4-Propil-3-hepteno	15.59	
121	4-Deceno (Z)	15.69	
122	2,4,6-Trimetil-3-hepteno	15.88	
123	4-Etil-2-octeno	15.98	
124	3,7-Dimetil-1-octeno	16.07	
125	3-Etil-1-octeno	16.14	
126	1-Propenilciclohexano	16.22	
127	4-Propil-2-hepteno	16.33	
128	5-Deceno (E)	16.44	
129	2,6-Dimetil-3-octeno	16.62	C ₁₀ =
130	4-Deceno (E)	16.75	
131	3-Deceno (E)	17.14	
132	3-Deceno (Z)	17.38	
133	1,6-Dimetil-3-octeno	17.65	
134	3-Etil-3-octeno	17.86	
135	2,4-Dimetil-3-octeno	18.22	
136	1-deceno	18.51	
137	3,3-Dimetil-1-octeno	18.71	
138	2-Deceno (Z)	18.99	
139	2,2-Dimetil-3-octeno	19.37	
140	5-Metil-1-deceno	19.63	
141	5-Undeceno (Z)	19.91	
142	4-Undeceno (E)	20.40	
143	2-Undeceno (E)	20.53	
144	5-Metil-2-deceno	20.87	C ₁₁ =
145	5-Metil-4-deceno	21.24	
146	4-Metil-4-deceno	21.50	
147	2-Metilbutilciclohexano	21.84	
148	5-Etil-1-noneno	22.43	
150	6-Dodeceno (E)	22.66	
151	5-Metil-5-undeceno	22.81	
152	10-Metil-4-undeceno	23.11	C ₁₂ =
153	6-Dodeceno (Z)	23.37	
154	1-Dodeceno	23.79	

155	5-Dodeceno (Z)	24.14	
156	4-Dodeceno	24.45	
157	6-Dodeceno	24.60	
158	8-Metil-3-undeceno	24.85	
159	2,2-Dimetil-3-deceno	25.14	
160	2-Metil-2-undeceno	25.32	
161	9-Metil-3-undeceno	25.59	
162	1,2-Dietilciclooctano	25.78	
163	3-Dodeceno	25.98	
164	9-Metil-2-undeceno	26.44	

ANEXO B. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE OCTANO

Tabla B.1. Componentes considerados en la correlación de Anderson y cols. (1972).

Grupo n°	Componentes	b
1	Más ligeros que el n-butano	103.9
2	n-butano	88.1
3	Entre el n-butano e isopentano	144.3
4	Isopentano	84.0
5	Entre isopentano y n-pentano	198.2
6	n-pentano	67.9
7	Entre n-pentano y 2-metilpentano	95.2
8	2 y 3-metilpentano y componentes que eluyen entre ellos	86.6
9	Entre 3-metilpentano y n-hexano	95.9
10	n-hexano	20.9
11	Entre n-hexano y benceno	94.9
12	Benceno	105.2
13	Entre benceno y 2-metilhexano	113.6
14	2 y 3-metilhexano y componentes que eluyen entre ellos	80.0
15	Entre 3-metilhexano y n-heptano	97.8
16	n-heptano	47.8
17	Entre n-heptano y tolueno	62.3
18	Tolueno	113.9
19	Entre tolueno y 2-metilheptano	115.1
20	2 y 3-metilheptano y componentes que eluyen entre ellos	81.7
21	Entre 3-metilheptano y n-octano	109.7
22	n-octano	10.5
23	Entre n-octano y etilbenceno	96.1
24	Etilbenceno	122.6
25	Entre etilbenceno y p-xileno	45.4
26	P-xileno y m-xileno	102.0
27	Entre m-xileno y o-xileno	73.3
28	o-xileno	123.6
29	Entre o-xileno y nonano incluido	35.0
30	Entre n-nonano y n-decano	112.0
31	n-decano y más pesados	85.6

ANEXO C. CONTROL DE LAS ETAPAS DIFUSIONALES

La amplia distribución de pesos moleculares del medio de reacción y el elevado valor del peso molecular de una fracción de los componentes, resta credibilidad a la aplicación de los criterios establecidos en la bibliografía para valorar teóricamente la limitación difusional, por lo que se ha recurrido a la experimentación para establecer los valores límite del tamaño de partícula del catalizador y de la velocidad lineal de la corriente de gases.

C1. Difusión interna. Efecto del tamaño de partícula

Los experimentos se han realizado con dos intervalos del tamaño de partícula: 0.09-0.12 mm y 0.12-0.3 mm, valores ya muy pequeños, y que pueden considerarse límites para evitar una excesiva pérdida de carga en el reactor y para evitar deshechar gran parte del catalizador preparado. En la Figura C.1 se comparan los resultados para los dos tamaños de partícula, de la conversión y rendimiento de oligómeros C_8-C_{11} y C_{12+} (gráfica a) y de las selectividades de las agrupaciones de productos (gráfica b). Los resultados corresponden a condiciones de elevada velocidad de reacción (275 °C, 40 bar y 0.25 g_{catalizador} h (mol CH₂)⁻¹). En la Figura C.1a se observa que al disminuir el tamaño de partícula aumenta la conversión y el rendimiento de la agrupación de oligómeros C_8-C_{11} .

Estos resultados ponen de manifiesto un cierto control de la reacción por la difusión interna, que resulta inevitable por las circunstancias antes indicadas. En consecuencia, los resultados cinéticos obtenidos con el tamaño de partícula utilizado, 0.09-0.012 mm, deben considerarse correspondientes a una cinética aparente.

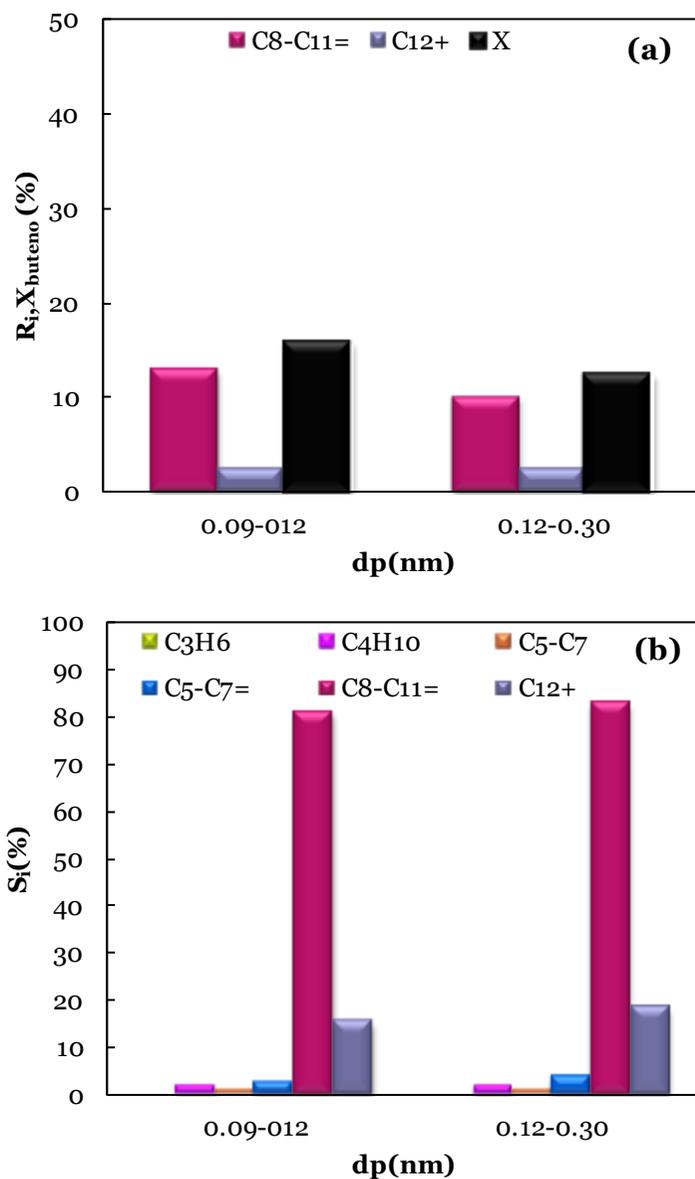


Figura C.1. Efecto del tamaño de partícula en los resultados a tiempo cero de la conversión y del rendimiento de las agrupaciones de oligómeros C₈-C₁₁ y C₁₂₊ (a) y de la selectividad de las agrupaciones de productos (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 275 °C; 40 bar; y_B, 70 %; W/F_{Bo}, 0.25 g catalizador h (mol CH₂)⁻¹; Q, 50 cm³ min⁻¹.

C2. Difusión externa. Efecto del caudal de alimentación

Los resultados correspondientes a experimentos a 1.5 bar (Figura C.2) ponen de manifiesto que para caudales por encima de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ se mantiene constante la conversión y el rendimiento de la agrupación de oligómeros $\text{C}_8\text{-C}_{11}$ (gráfica a) y también la selectividad de todas las agrupaciones de productos (gráfica b). La menor conversión y menor rendimiento de oligómeros $\text{C}_8\text{-C}_{11}$ para un caudal de $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ es una evidencia de la limitación del avance de la reacción por la difusión en la película exterior de la partícula de catalizador.

Igualmente, en las reacciones con diferentes caudales realizadas a 40 bar (Figura C.3, se observa que los resultados son independientes del caudal por encima de $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. En consecuencia, este valor se ha tomado como límite inferior en los experimentos realizados a presión elevada.

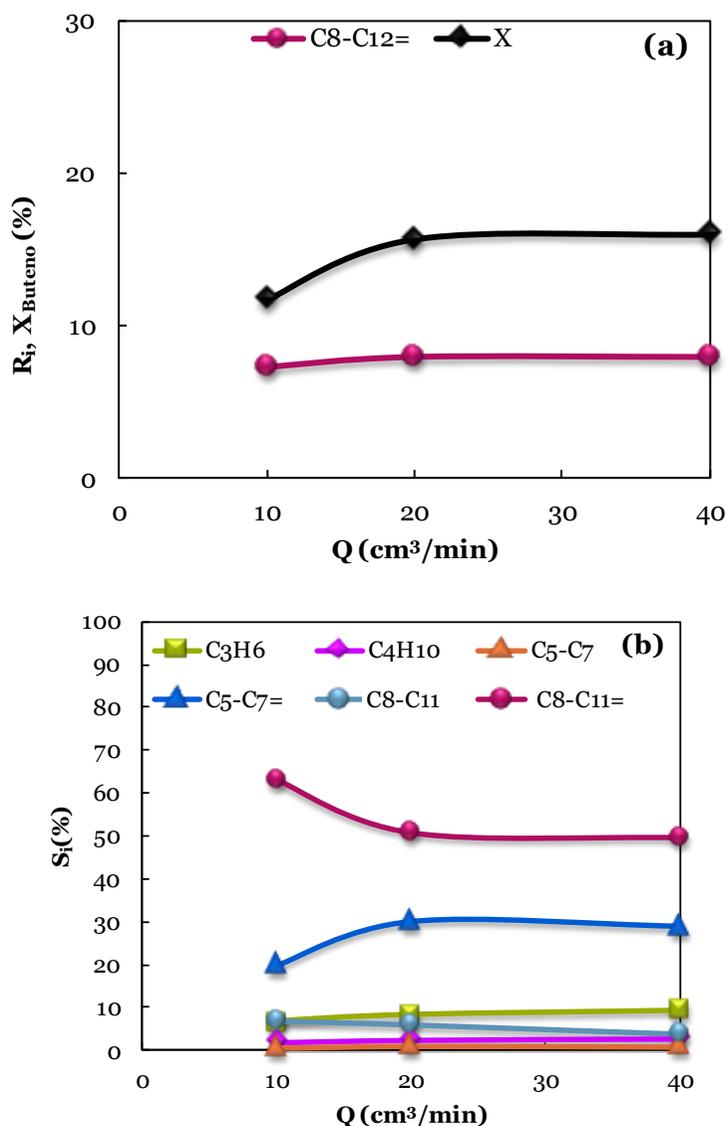


Figura C.2. Efecto del caudal de alimentación en los resultados a tiempo cero de la conversión y del rendimiento de la agrupación de oligómeros C₈-C₁₂ (a) y de la selectividad de las agrupaciones de productos (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{B0} , 1.2 g_{catalizador} h (mol CH₂)⁻¹.

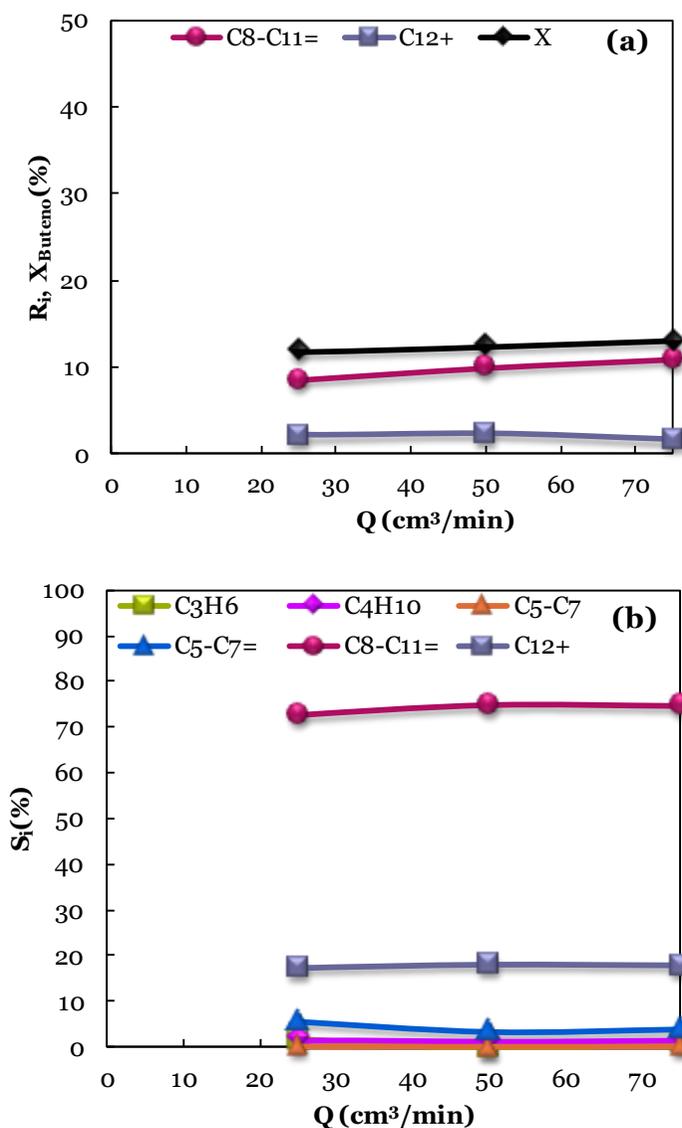


Figura C.3. Efecto del caudal de alimentación en los resultados a tiempo cero de la conversión y del rendimiento de las agrupaciones de oligómeros C₈-C₁₁ y C₁₂₊ (a) y de la selectividad de las agrupaciones de productos (b). Catalizador HZ-30. Condiciones de operación: 275 °C; 40 bar; y_B, 70 %; W/F_{Bo}, 0.5 g_{catalizador} h (mol CH₂)⁻¹.

También se ha comprobado que por encima de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ se reproduce la evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos y selectividades de las agrupaciones de productos (resultados no mostrados). Los resultados de la Figura C.4 explican la similitud de desactivación del catalizador por encima de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, con los valores del contenido de coque en el catalizador para dos valores del tiempo espacial y diferente caudal de la alimentación. El mayor avance de la reacción al aumentar el tiempo espacial va acompañado del aumento del contenido de coque, y la limitación difusional, hace disminuir este contenido para $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Sin embargo, los valores para 20 y $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ son similares, al no existir limitación difusional al avance de la reacción y formación de coque con estos caudales.

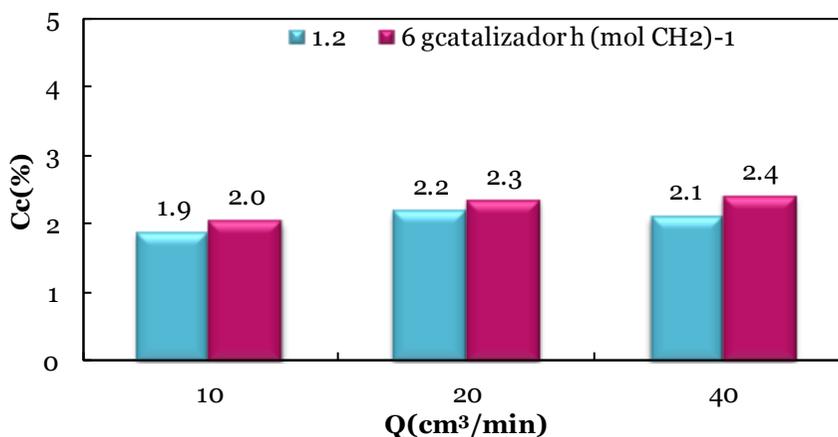


Figura C.4. Efecto del caudal de la alimentación sobre el contenido de coque en el catalizador, para dos tiempos espaciales. catalizador HZ-30. Condiciones de operación: $275 \text{ }^\circ\text{C}$; 1.5 bar ; $y_B, 70 \%$.

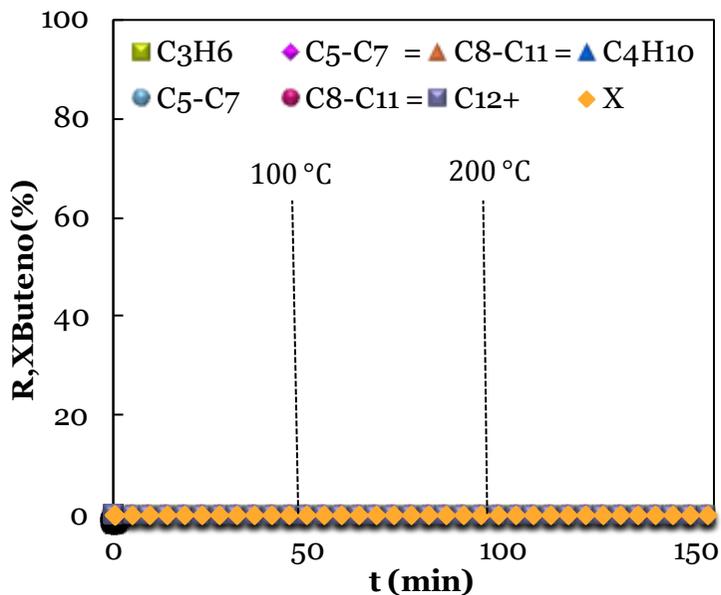
ANEXO D. COMPROBACION DEL INSIGNIFICANTE CRAQUEO TERMICO DEL n-BUTENO

Figura D.1. Evolución con el tiempo de la conversión y de los rendimientos de las agrupaciones de productos, en ausencia de catalizador (lecho de CSi), en una secuencia de temperatura en el intervalo 50-325 °C. Condiciones de reacción: 40 bar; y_B , 70 %; Q , 50 cm³ min⁻¹.

ANEXO E. DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES CON METAL EN LA ZEOLITA

E1. Deterioro de las propiedades físicas

En la Tabla E.1 se han relacionado las propiedades físicas de los catalizadores preparados con la zeolita HZ-30 modificada por la incorporación de metales, después de ser utilizados a 1.5 bar y 40 bar. No se indican los valores de la superficie y el volumen de microporos, por ser insignificantes, dado que son bloqueados por los oligómeros en las condiciones del análisis. Los resultados para 1.5 bar no indican un efecto significativo del tipo y contenido de metal, mientras que los resultados para 40 bar sí indican que al aumentar la presión, es mayor también el bloqueo de los mesoporos y disminuyen los valores correspondientes de la superficie y el volumen. Estos resultados pueden atribuirse al mayor avance de la oligomerización, con formación de oligómeros de mayor peso molecular.

E2. Deterioro de la acidez

En la Tabla E.2 se han relacionado los valores de las propiedades de acidez (acidez total fuerza ácida media y temperaturas de los dos picos del TPD de NH_3) de los catalizadores preparados con la zeolita HZSM-5 de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ modificada con Fe, Co y Ni y utilizados a 1.5 bar y 40 bar. Comparando el deterioro de la acidez de estos catalizadores, con el de HZ-30 (sin metales), se observa que el efecto del contenido de metal es pequeño. Sí se observa que en general la acidez total disminuye al aumentar el contenido de cada metal (siguiendo la tendencia de los catalizadores frescos), siendo afectados los centros fuertemente ácidos (la acidez correspondiente al pico a mayor temperatura se hace insignificante).

Tabla E.1. Propiedades físicas de los catalizadores con metales en la zeolita utilizadas a 1.5 y 40 bar. Condiciones de operación: 275 °C; y_B , 100 %; W/F_{Bo} , a 1.5 bar, 6 $g_{catalizador} h (mol CH_2)^{-1}$, a 40 bar, 2 $g_{catalizador} h (mol CH_2)^{-1}$.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)			V_{meso} (cm^3/g)		
	Fresco	1.5 bar	40 bar	Fresco	1.5 bar	40 bar
HZ-30	419	81	37	0.24	0.26	0.15
HZ-30 Fe 0.5M	421	84	65	0.25	0.26	0.21
HZ-30 Fe 0.5%	408	87	70	0.24	0.25	0.19
HZ-30 Fe 1%	401	94	53	0.24	0.25	0.14
HZ-30 Fe 2%	393	90	32	0.24	0.25	0.10
HZ-30 Fe 4%	389	95	24	0.24	0.27	0.08
HZ-30 Co 0.5M	412	88	52	0.24	0.27	0.16
HZ-30 Co 0.5%	402	87	48	0.23	0.26	0.15
HZ-30 Co 1%	388	94	36	0.23	0.26	0.10
HZ-30 Co 2%	386	99	31	0.23	0.27	0.10
HZ-30 Co 4%	365	97	30	0.25	0.28	0.07
HZ-30 Ni 0.5M	412	91	41	0.23	0.25	0.14
HZ-30 Ni 0.5%	393	89	36	0.23	0.24	0.12
HZ-30 Ni 1%	391	82	58	0.23	0.23	0.17
HZ-30 Ni 2%	393	82	43	0.23	0.24	0.13
HZ-30 Ni 4%	391	92	24	0.23	0.27	0.08

Tabla E.2. Acidez de los catalizadores con metales en la zeolita, utilizados a 1.5 y 40 bar. Condiciones de operación: 275 °C; y_B , 100 %; W/F_{Bo} , a 1.5 bar, 6 $g_{catalizador} h (mol CH_2)^{-1}$, a 40 bar, 2 $g_{catalizador} h (mol CH_2)^{-1}$.

Catalizador	Acidez total (mmol NH_3/g zeolita)		Fuerza acida (kJ/mol NH_3)		Tipos de acidez T_1 (°C) T_2 (°C)			
	Presión (bar)							
	1.5	40	1.5	40	1.5	40	1.5	40
HZ-30	0.19	0.23	115	114	221	219	298	340
HZ-30 Fe 0.5M		0.20		110		209		280
HZ-30 Fe 0.5%	0.16	0.18	111	124	222	208	268	277
HZ-30 Fe 1%	0.11	0.15	101	113	238	234	-	-
HZ-30 Fe 2%	0.13	0.13	97	99	220	228	-	-
HZ-30 Fe 4%	0.14	0.11	95	96	225	222	-	-
HZ-30 Co 0.5M		0.19		102		219		278
HZ-30 Co 0.5%	0.17	0.14	84	104	233	220	335	271
HZ-30 Co 1%	0.17	0.13	108	107	240	230	-	-
HZ-30 Co 2%	0.18	0.14	91	112	237	218	-	-
HZ-30 Co 4%	0.19	0.09	90	108	246	226	-	-
HZ-30 Ni 0.5M	0.19	0.20	105	99	231	208	270	280
HZ-30 Ni 0.5%	0.18	0.19	105	100	235	210	264	275
HZ-30 Ni 1%	0.17	0.18	100	102	240	214	-	-
HZ-30 Ni 2%	0.17	0.15	95	100	228	220	-	-
HZ-30 Ni 4%	0.16	0.14	98	98	231	215	-	-

F. CONTENIDO Y COMPOSICIÓN DEL COQUE

En la Tabla F.1 se han relacionado los resultados de los análisis TPO de los catalizadores preparados con la zeolita HZ-30 modificada con los diferentes metales, y desactivados a 1.5 bar y 40 bar. Todos los resultados corresponden a la misma temperatura.

De un análisis de la Tabla F.1, se pueden hacer las siguientes observaciones:

En las curvas TPO se diferencian las dos fracciones de coque (externo e interno) estudiadas en el Apartado 6.2 para los catalizadores de zeolita sin modificar y cuya combustión es diferente para todos los catalizadores. Así, para todos los catalizadores con metal es mayor la constante cinética a la temperatura de referencia y menor la energía de activación, de la combustión tanto del coque I como del coque II, con una tendencia general de aumentar y disminuir, respectivamente, al aumentar el contenido de metal. Este resultado pone de manifiesto que la combustión del coque es catalizada por el metal y es interesante para disminuir el tiempo y/o la temperatura de regeneración.

Además, se observa que el contenido total de coque disminuye ligeramente con la incorporación de Fe y de Co, lo que debe atribuirse a la disminución de la acidez de los catalizadores, y por el contrario aumenta con la incorporación de Ni, lo que puede atribuirse a que la actividad deshidrogenante del Ni es el factor más importante.

También se observa, que, en general, la presencia de metales modifica la distribución de las fracciones de coque, de forma que al aumentar el contenido de metal es mayor la fracción de coque interno, acorde con la mayor actividad deshidrogenante de la zeolita modificada, y también con el efecto del metal de disminuir el peso molecular de los componentes del medio de reacción, favoreciendo así su acceso a los canales de la zeolita.

Tabla F.1. Contenidos totales de coque, fracciones del coque I y parámetros cinético de la combustión de las dos fracciones de coque, para los catalizadores preparados con la zeolita HZ-30 modificada con metales y desactivados a 1.5 y 40 bar. Condiciones de operación: 275 °C; y_B , 100 %; W/F_{Bo} , a 1.5 bar, 6 $g_{catalizador} h (mol CH_2)^{-1}$, a 40 bar, 2 $g_{catalizador} h (mol CH_2)^{-1}$

Catalizador	C_{eT} (%)	f_{C1} (%)	Coque I		Coque II	
			k_1 ($atm^{-1} h^{-1}$)	E_1 ($kJ mol^{-1}$)	k_2 ($atm^{-1} h^{-1}$)	E_2 ($kJ mol^{-1}$)
1.5 bar						
HZ-30	2.54	81.4±2.7	19±3	52±1	8±1	146±17
HZ-30 Fe 0.5%	2.46	74.5±1.5	26±2	54±1	15±1	101±8
HZ-30 Fe 1%	1.96	57.9±3.9	58±2	61±0	16±1	86±4
HZ-30 Fe 2%	2.02	43.6±15.3	75±3	60±14	19±1	75±3
HZ-30 Fe 4%	2.09	24.5±80	21±1	54±6	18±8	64±9
HZ-30Co 0.5%	2.13	85.8±0.6	28±1	58±0	16±1	125±10
HZ-30 Co 1%	2.16	82.8±0.9	41±1	69±1	32±1	113±11
HZ-30 Co 2%	2.06	49.4±2.3	25±2	55±5	18±2	80±3
HZ-30 Co 4%	1.82	53.5±2.4	47±2	76±2	16±1	78±3
HZ-30 Ni 0.5%	3.12	73.2±0.1	19±3	52±1	12±0	161±9
HZ-30 Ni 1%	3.54	58.9±20	26±2	54±1	26±3	86±21
HZ-30 Ni 2%	3.36	79.0±3.3	58±2	61±0	14±1	74±16
HZ-30 Ni 4%	2.76	73.2±3.6	75±3	70±12	12±1	75±3

40 bar

HZ-30	1.13	71.9±4.1	22±5	58±4	4±1	230±13
HZ-30 Fe 0.5%	1.93	35.0±2.7	63±3	45±3	21±1	51±2
HZ-30 Fe 1%	1.56	11.0±1.3	19±1	38±1	10±5	53±2
HZ-30 Fe 2%	1.27	11.4±2.5	96±9	47±5	17±1	50±4
HZ-30 Fe 4%	1.17	34.6±1.6	33.1±1	49±4	19±2	60±6
HZ-30Co 0.5%	2.07	41.2±1.7	50±1	47±2	18±1	84±2
HZ-30 Co 1%	1.64	33.1±1.6	42±5	52±2	16±2	72±2
HZ-30 Co 2%	1.84	22.7±1.6	48±6	55±1	17±2	55±5
HZ-30 Co 4%	1.43	43.5±1.1	56±2	37±5	15±1	71±8
HZ-30 Ni 0.5%	2.8 4	35.0±2.7	63±3	45±3	21±1	51±2
HZ-30 Ni 1%	2.5 0	70.9±1.2	32±4	49±2	12±4	59±7
HZ-30 Ni 2%	2.70	22.5±1.4	48±1	51±4	11±2	53±1
HZ-30 Ni 4%	1.08	67.5±1.1	33±5	57±3	9±1	68±2

G. REGENERABILIDAD DE DIFERENTES CATALIZADORES

Los resultados de los ciclos de reacción-regeneración con los catalizadores preparados con zeolitas con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura G.1 y G.2 para valores de esta relación de 80 y 280, respectivamente), ponen de manifiesto que también estos catalizadores recuperan completamente su actividad tras la combustión del coque. Igualmente, son regenerados completamente los catalizadores preparados con la zeolita HZ-30 modificada con metales. Como ejemplo, en las Figuras G.3 y G.4 se muestran los resultados para el catalizador de zeolita con el 0.5 % de Ni.

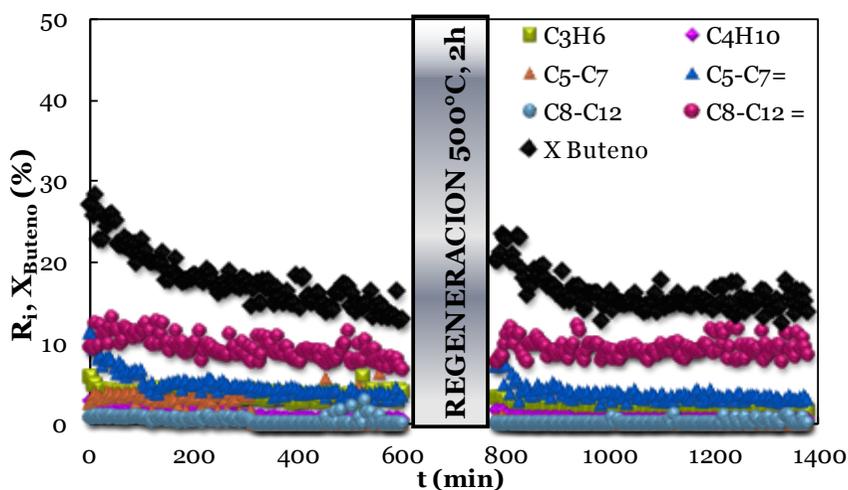


Figura G.1. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de productos con el catalizador HZ-80 fresco y regenerado. Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 6 g catalizador h (mol CH_2)⁻¹.

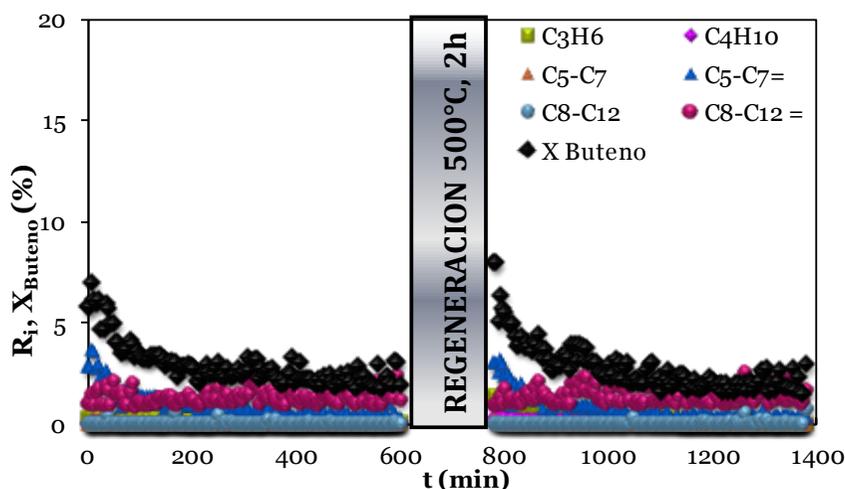


Figura G.2. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de productos con el catalizador HZ-280 fresco y regenerado. Condiciones de operación: 275 °C; 1.5 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 6 g catalizador h (mol CH_2)⁻¹.

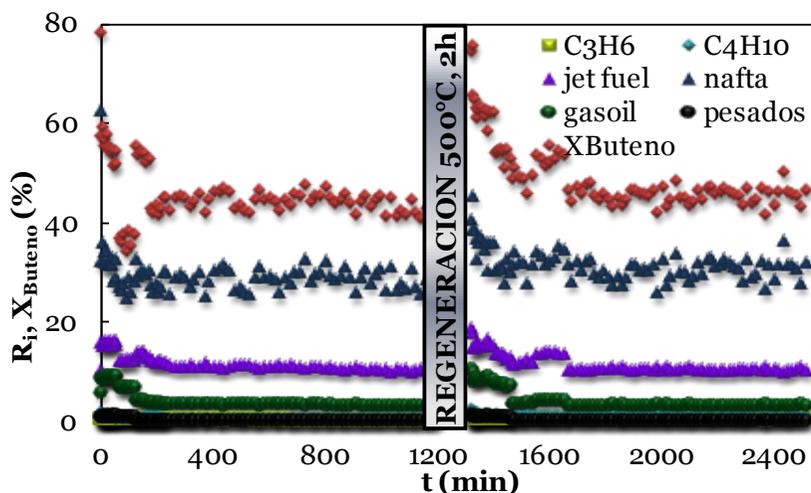


Figura G.3. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de productos con el catalizador HZ-30 modificado con el 0.5 % de Ni, fresco y regenerado. Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 g catalizador h (mol CH_2)⁻¹.

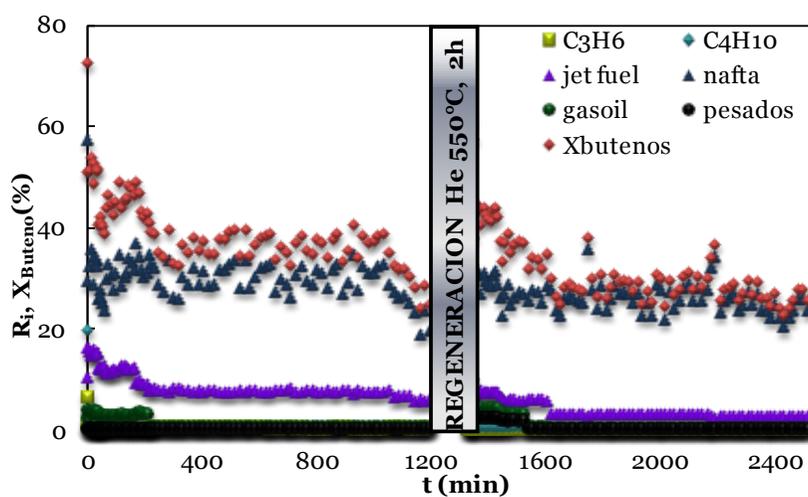


Figura G.4. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de productos con el catalizador HZ-30 modificado con el 0.5 % de Ni, fresco y regenerado. Condiciones de operación: 250 °C; 40 bar; y_B , 70 %; W/F_{Bo} , 2 g catalizador h (mol CH₂)⁻¹. Regenerado con He.

H. RESULTADOS DE SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN A 10 h

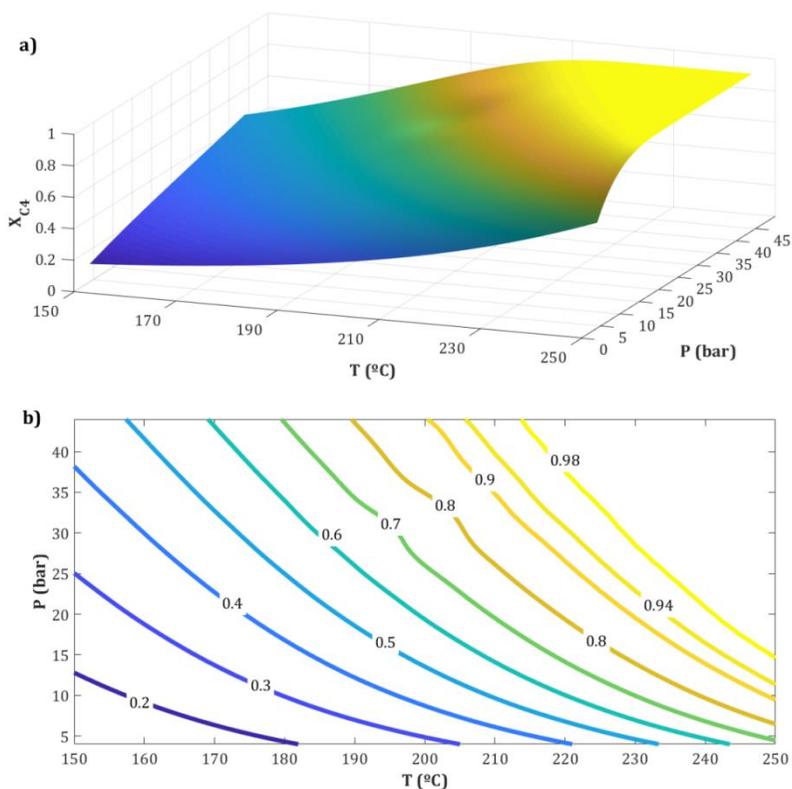


Figura H.1. Simulación de la evolución de la conversión de butenos con la presión y temperature (a) y mapas de contorno de esta conversión (b). Condiciones de reacción: y_B , 70 %; tiempo espacial, $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h molc}^{-1}$; tiempo, 10 h.

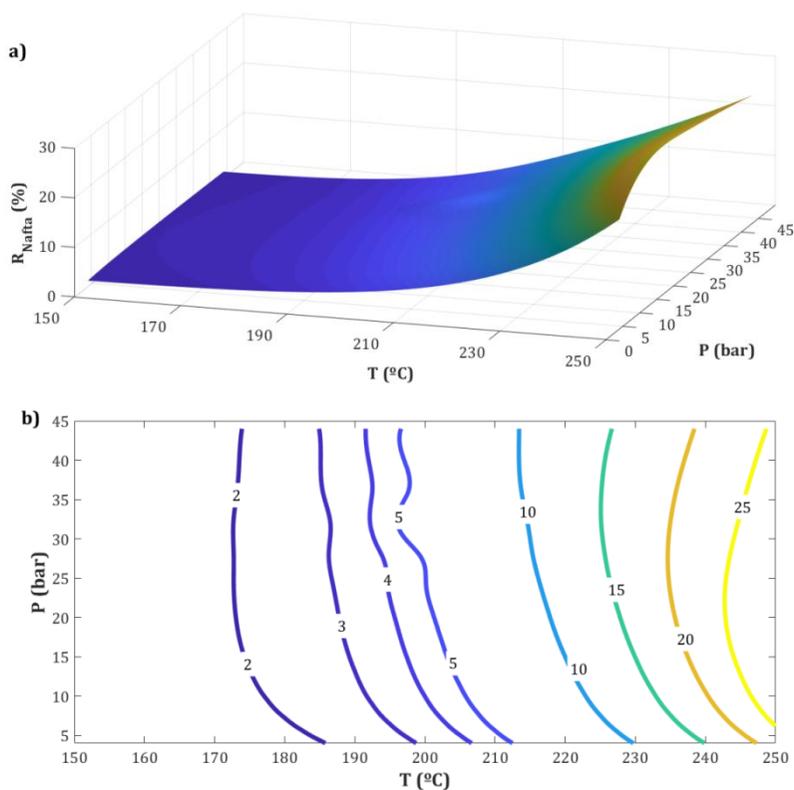


Figura H.2. Simulación de la evolución del rendimiento de nafta con la presión y temperature (a) y mapas de contorno de este rendimiento (b). Condiciones de reacción: y_B , 70 %; tiempo espacial, $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h molC}^{-1}$; tiempo, 10 h.

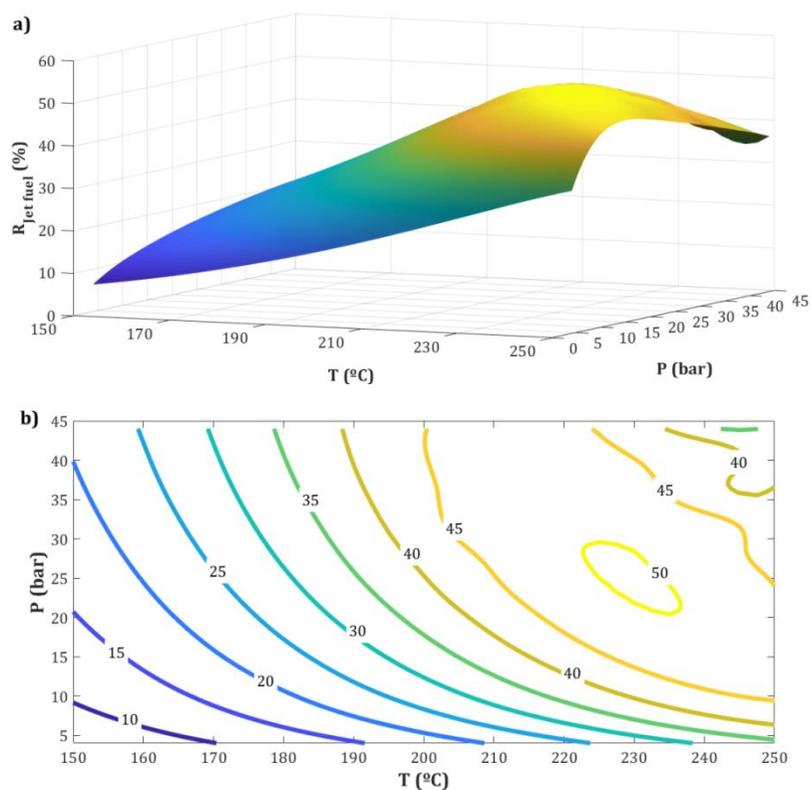


Figura H.3. Simulación de la evolución del rendimiento de jet fuel con la presión y temperature (a) y mapas de contorno de este rendimiento (b). Condiciones de reacción: y_B , 70 %; tiempo espacial, $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo, 10 h.

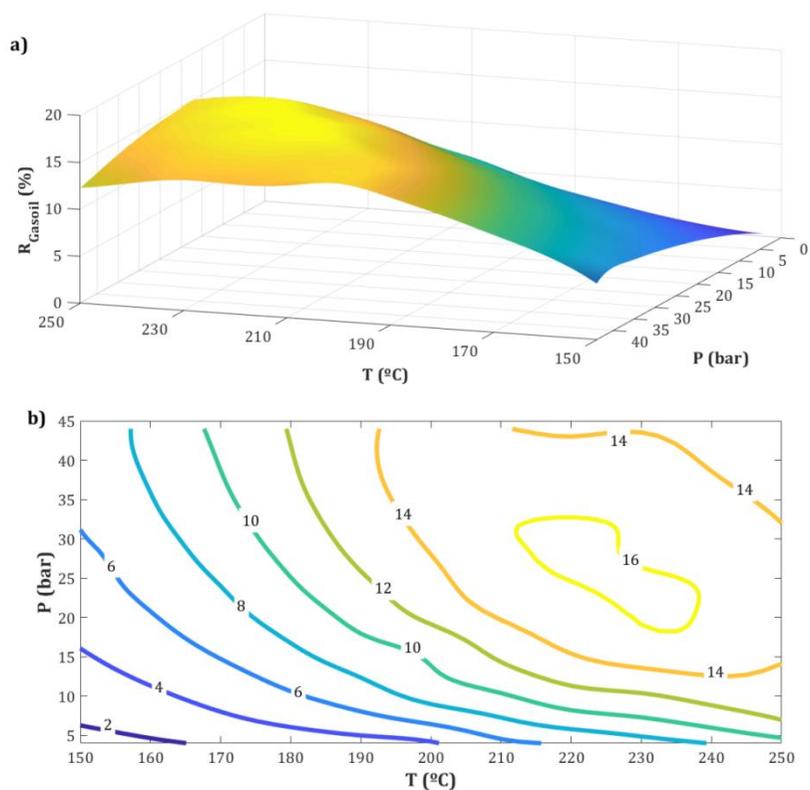


Figura H.4. Simulación de la evolución del rendimiento de gasoil con la presión y temperature (a) y mapas de contorno de este rendimiento (b). Condiciones de reacción: y_B , 70 %; tiempo espacial, $10 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h molC}^{-1}$; tiempo, 10 h.