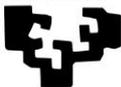


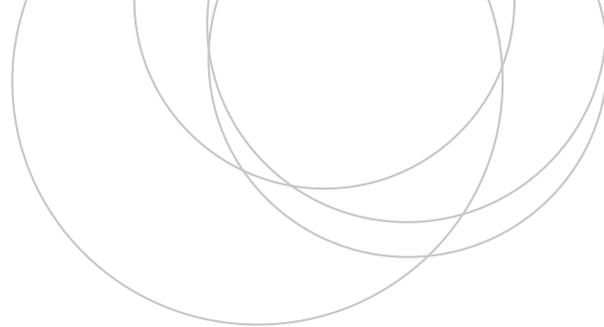
eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

ZIENTZIA  
ETA TEKNOLOGIA  
FAKULTATEA  
FACULTAD  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES POR OLIGOMERIZACIÓN CATALÍTICA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE OLEFINAS DE BAJO INTERES

Autor:  
Gaizka Orbezua Fernandez  
Director:  
Dr. Javier Bilbao Elorriaga

Leioa, 17 de Julio de 2017

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Demanda de combustibles de automoción.....	1
1.2. La zeolita ZSM-5 como catalizador.....	2
1.3. Mecanismo de oligomerización del n-buteno.....	4
2. OBJETIVOS.....	6
3. EXPERIMENTAL .....	7
3.1. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS.....	7
3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	11
3.2.1. Incorporación de Ni en la zeolita por intercambio iónico.....	11
3.2.2. Incorporación de Ni en la zeolita por impregnación húmeda incipiente .....	12
3.2.3. Etapa de calcinación .....	12
3.2.4. Aglomeración de la zeolita .....	13
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	13
3.3.1. Propiedades físicas.....	13
3.3.2. Propiedades estructurales.....	14
3.3.3. Propiedades ácidas .....	15
4. RESULTADOS.....	17
4.1. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES .....	17
4.1.1. Propiedades físicas.....	17
4.1.2. Propiedades estructurales.....	19
4.1.3. Propiedades ácidas .....	20
4.2. COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES .....	22
4.2.1. Efecto de la temperatura de reacción .....	22
4.2.2. Efecto de la incorporación de Ni en la zeolita .....	27
5. CONCLUSIONES .....	33
6. NOMENCLATURA .....	34
7. BIBLIOGRAFÍA.....	35

## 1. INTRODUCCIÓN

Si bien los compromisos de los países desarrollados están dirigidos a la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, en un marco de transición hacia nuevas fuentes de combustibles, la demanda de combustibles de automoción se centra en gasolina y diésel, siendo mayor la demanda de diésel en los países europeos y asiáticos, y de gasolina en Estados Unidos, lo que genera un mercado internacional en el que Europa exporta gasolina e importa diésel (Bellussi y cols., 2012).

### 1.1. Demanda de combustibles de automoción

En la Figura 1 se muestra la evolución y tendencia en el consumo de combustibles de la Unión Europea. Este creciente consumo de combustibles ha motivado que, en aras de atenuar la contaminación generada en la combustión, se haya endurecido progresivamente la legislación medioambiental respecto a las especificaciones de los combustibles de automoción, limitando en particular el contenido de aromáticos, azufre y nitrógeno.

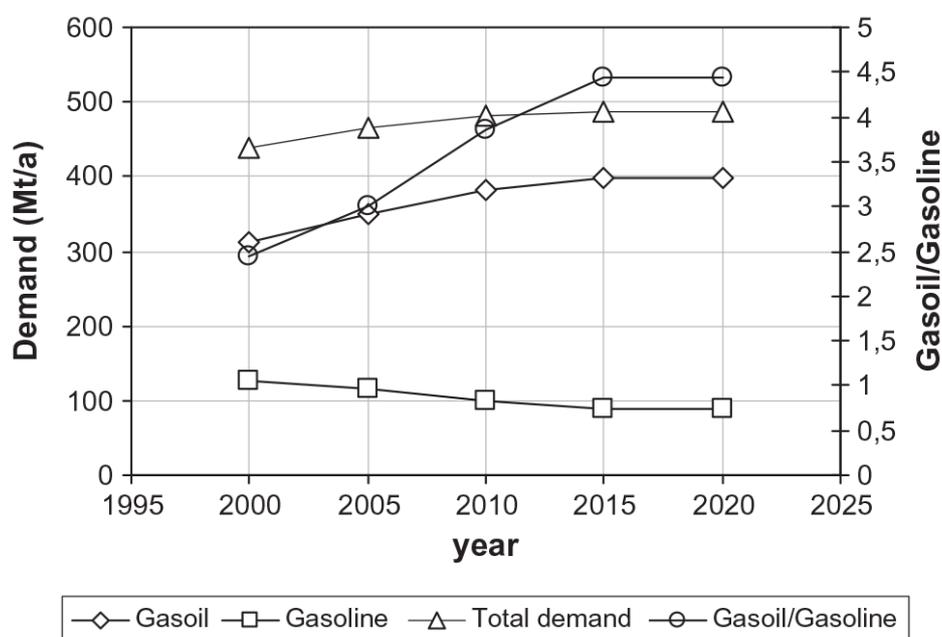


Figura 1. Evolución de la demanda de gasolina y diésel en la Unión Europea. (Bellussi y cols., 2012)

La principal respuesta de la industria del petróleo al mayor requerimiento de combustibles de automoción es la intensificación de la producción en las unidades de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC). Sin embargo, la unidad FCC es eficaz para la producción de gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) pero no para la producción de diésel (C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>), por lo que el aumento de la producción de diésel requiere el tratamiento de la corriente de aceite de ciclo ligero (LCO). Este tratamiento está limitado por la poca disponibilidad de las costosas unidades de hidrogenación, necesarias para la producción de un combustible diésel con los requerimientos del mercado.

En este escenario, se plantea a la oligomerización de olefinas excedentes, producidas en la unidad FCC, como una ruta idónea para la producción de combustible diésel, sin azufre ni nitrógeno, y con un reducido contenido de aromáticos. En la Figura 2 se esquematizan las etapas de oligomerización, y las secundarias de craqueo a otras olefinas, así como las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno a evitar, que conducen a la ciclación y posterior formación de aromáticos. Este proceso permite producir mezclas olefínicas dentro del rango de la gasolina y el diésel, que posteriormente serían sometidos a un tratamiento de hidroprocesado poco severo, para adquirir la composición adecuada para su incorporación a los *pools* de gasolina y diésel de refinería. En el proceso de oligomerización, la producción de oligómeros en los intervalos de punto de ebullición de la gasolina y del diésel, puede establecerse con las condiciones de operación y catalizador adecuados. Así, está establecido que una elevada temperatura ( $>300$  °C) y una baja presión ( $<30$  bar) favorece la producción de gasolina, mientras que una baja temperatura y una alta presión favorecen la producción de oligómeros más pesados, dentro de la fracción diésel (Corma y cols., 2013).

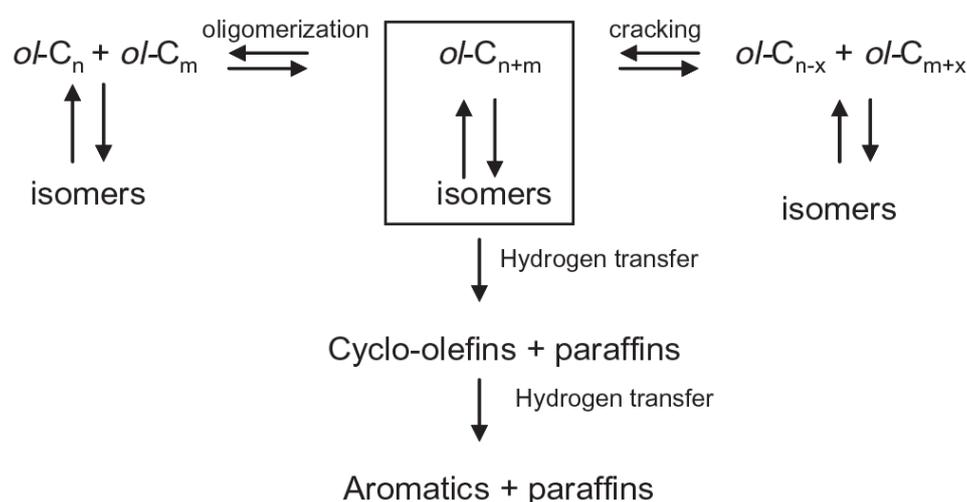


Figura 2. Esquema simplificado de las etapas en la oligomerización de olefinas. (Bellussi y cols., 2012)

## 1.2. La zeolita ZSM-5 como catalizador

En los procesos catalíticos de la industria del petróleo, las zeolitas son los catalizadores más utilizados, y en particular la zeolita ZSM-5 (en su forma ácida HZSM-5) es utilizada como catalizador o aditivo en procesos de refinería de la petroquímica y en la producción de materias primas (química fina) (Figura 3).

La zeolita ZSM-5 es un aluminosilicato cristalino de la familia MFI (con anillos de 10 miembros) (Figura 4), con una estructura porosa tridimensional característica conformada por microporos elípticos, rectos de tamaño  $5,3 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$  y sinusoidales de  $5,1 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$ , que se cruzan perpendicularmente, sin cajas en las intersecciones (Tzoulaki y cols., 2012). La acidez es consecuencia de la presencia de centros Brönsted y Lewis, cuya cantidad y densidad superficial depende de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita (Jung y cols., 2004). En general los

centros ácidos tienen una fuerza ácida moderada, pero ésta puede atenuarse mediante diferentes alternativas de pasivación (calcinación, incorporación de metales, neutralización de centros externos a los cristales).

La peculiar estructura porosa de la zeolita ZSM-5 le confiere una característica selectividad de forma, que favorece la producción de hidrocarburos lineales e impide la formación de poliaromáticos, lo cual resulta idóneo para producir selectivamente destilados medios es decir, las fracciones diésel y gasolina. Además, sufre una desactivación por coque más lenta que las de otros catalizadores (zeolitas Y y beta, y silicoaluminofosfatos) con una acidez similar, y su elevada estabilidad hidrotérmica permite que tras la combustión del coque recupere completamente su actividad (Guisnet y cols., 2009).

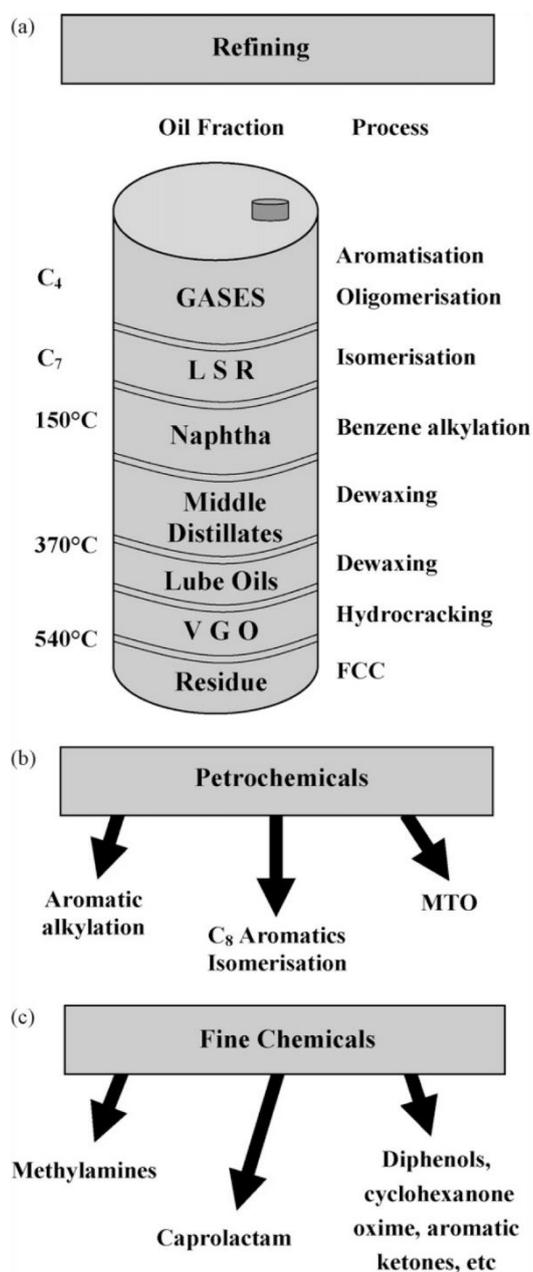


Figura 3. Procesos catalizados por la zeolita ZSM-5. (Guisnet y cols., 2009)

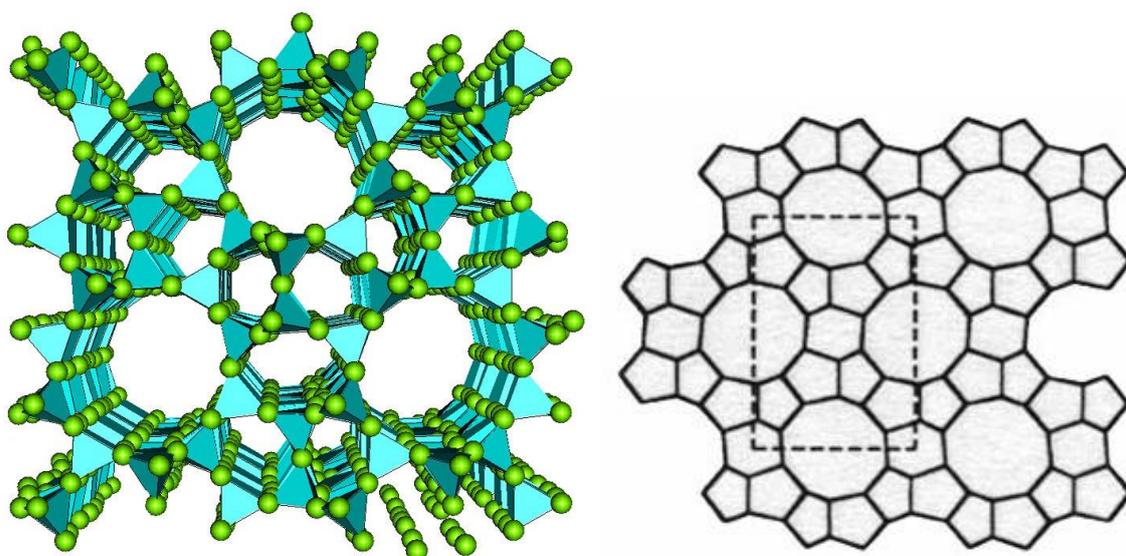


Figura 4. Estructura de la zeolita ZSM-5.

Corma y cols. (2013) hacen hincapié en la conveniencia de utilizar catalizadores de poro medio, como la zeolita HZSM-5, para la oligomerización de olefinas, con objeto de minimizar la producción de moléculas ramificadas y de elevado peso molecular, que serían las principales responsables de la deposición de coque y consiguiente desactivación del catalizador. La estructura porosa de la zeolita HZSM-5 además de evitar esta formación, es resistente al bloqueo de los microporos, al facilitar la difusión en el interior de los cristales de cadenas relativamente grandes.

En cuanto a la oligomerización de olefinas, está generalmente aceptado que la reacción comienza con la unión de dos monómeros para formar un dímero que, más tarde, puede producir mayores oligómeros o craquearse para producir compuestos ligeros (Coelho y cols., 2013).

### 1.3. Mecanismo de oligomerización del n-buteno

La oligomerización de olefinas se puede representar por la ecuación (Knifton y Sanderson, 1994):



siendo m el número de átomos de carbono en la monoolefina inicial y n el número de moléculas del monómero reaccionando para producir dímeros y trímeros.

Generalmente la reacción ocurre secuencialmente, esto es, primero dos monómeros de la olefina reaccionan para formar un dímero, después el dímero reacciona con otra olefina adicional formando un trímero, y así sucesivamente. Por ejemplo:



## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es explorar la posibilidad de oligomerizar olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> a presión atmosférica, tomando como reactante modelo el 1-buteno.

Considerando los antecedentes en la bibliografía, para progresar en el objetivo general se han establecido los siguientes objetivos particulares.

- Determinar el comportamiento (actividad, selectividad, desactivación) de un catalizador de zeolita HZSM-5 con elevada acidez y estructura porosa jerarquizada.
- Determinar el efecto de la temperatura de reacción sobre los índices de reacción, para maximizar la producción de gasolina.
- Conocer el efecto de la incorporación de un metal (Ni) en el catalizador sobre las propiedades de este (acidez, estructura porosa).
- Conocer el contenido de Ni idóneo para mejorar la estabilidad del catalizador y la distribución de productos.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS

Se ha empleado un reactor de lecho fijo encamisado *PID Microactivity Reference*, conectado en línea a un cromatógrafo de gases *Agilent Micro GC 3000A* para el análisis en continuo de los gases de salida. La disposición del equipo de reacción se muestra en la Figura 6.

El sistema de alimentación consta de cuatro líneas de entrada de gases: helio como gas inerte, aire como gas oxidante, el reactivo 1-buteno, y una segunda línea de helio como gas auxiliar. Para regular los caudales, se dispone de controladores de flujo másico *Bronkhorst High-Tech B.V. series* en el intervalo 0-50 mL/min para el helio, aire y buteno; y de 0-100 mL/min para el helio auxiliar.

Todas las corrientes de alimentación se mezclan y entran a una caja caliente (que contiene el reactor). La corriente llega a una válvula de 10 vías donde el flujo puede desviarse hacia dos direcciones: hacia una microbalanza inercial *TEOM 1500* (no empleada durante la experimentación) o hacia otra válvula de 6 vías., la cual permite desviar la corriente a otras dos posibles alternativas: al reactor o al cromatógrafo de gases (sin entrar al reactor) mediante un by-pass.

El equipo de reacción consta de un reactor catalítico de lecho fijo (que opera en régimen de flujo pistón), ubicado en una caja caliente, además de un separador gas/líquido (*Peltier*) y de los controladores de presión, temperatura y flujo másico. La temperatura de la caja caliente se mide con un termopar de tipo K y el control se realiza con un controlador digital de temperatura *TTM-005 series*. El calentamiento en la caja se realiza mediante un calentador de convección forzada que mantiene la temperatura del interior entre 160-180 °C. Para el control de la presión se dispone de un medidor *Sensor-Technik-Wiedemann* (capaz de medir sobrepresiones de entre 100 mbar y 4 bar) y de un controlador de presión *P-600* que actúa sobre una válvula de tipo aguja situada a la salida de los gases del equipo de reacción.

El reactor, se trata de un tubo de acero inoxidable 316 con un diámetro exterior de 12 mm, una longitud efectiva de 10 cm y un espesor de 2 mm. Está rodeado por un horno eléctrico circular compuesto por dos secciones conectadas en serie que permite alcanzar la temperatura de reacción, cuya medida se realiza con un termopar de tipo K situado en el centro del lecho y es controlada mediante otro controlador de temperatura *TTM-005 series*.

El lecho catalítico está constituido por una mezcla de catalizador (con un tamaño de partícula entre 0.12 y 0.3 mm) y de carburo de silicio (de tamaño similar) con el objetivo de obtener una altura de lecho suficiente para que el flujo sea de pistón en los experimentos de bajo tiempo espacial, así como para garantizar la isothermicidad del lecho. El lecho completo tiene una altura total de entre 1,5 y 2 cm.

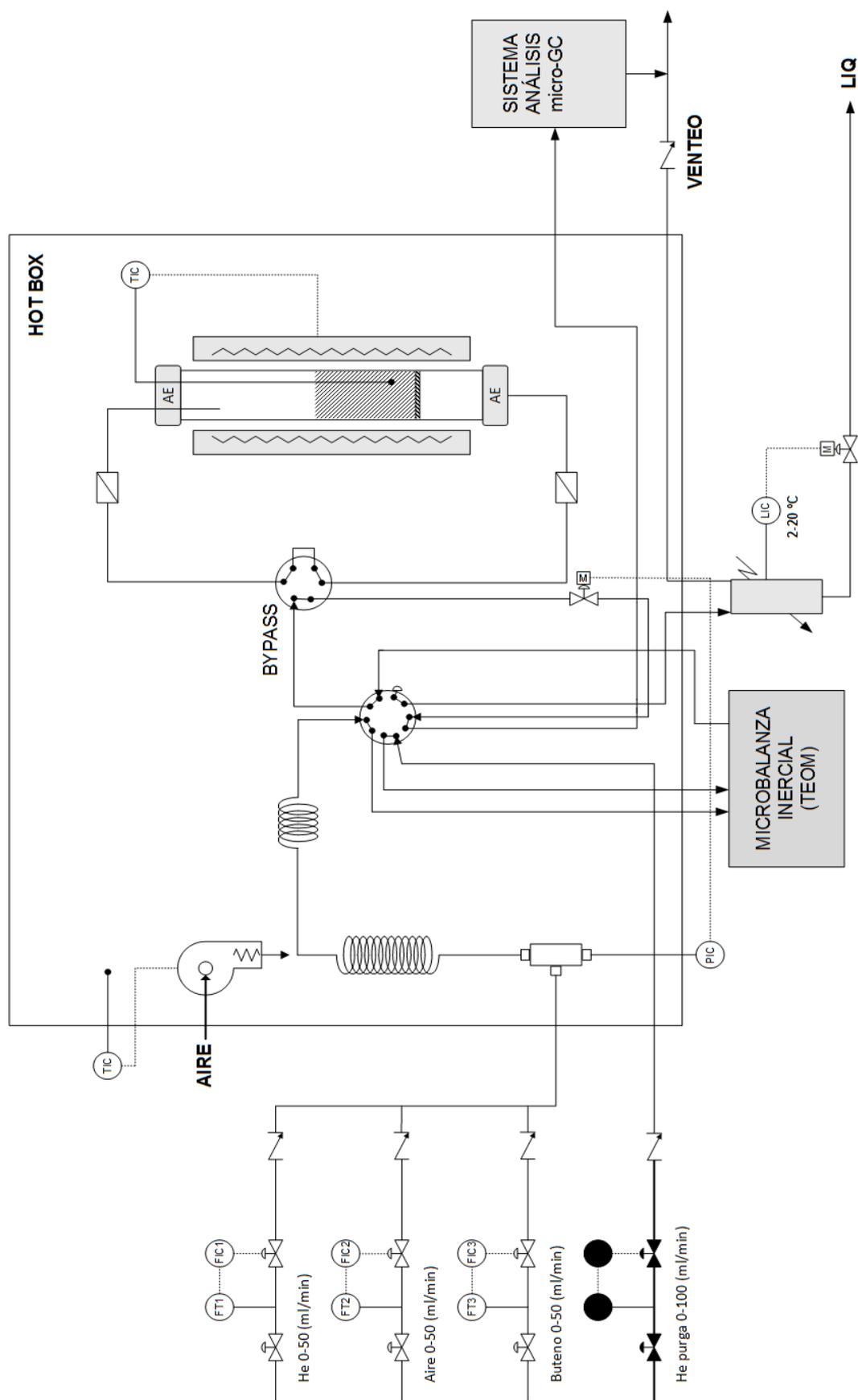


Figura 6. Esquema del equipo de reacción.

La corriente de productos y de reactivo sin reaccionar que sale del reactor es enviada a la válvula de 10 puertos, donde una muestra es diluida en un caudal de helio de 30 mL/min y enviada al cromatógrafo *Agilent Micro GC 3000A* mediante una línea termostatzada a 180 °C para evitar condensaciones, obteniéndose así el análisis de los productos de reacción. El resto de la corriente de salida del reactor llega al Peltier, que está a 20°C y 1 bar, donde se separan los compuestos gaseosos de los líquidos. La corriente líquida se recoge para su posterior análisis en un cromatógrafo *Shimadzu GC-MS QP2010S*.

Tanto el control del equipo de reacción como la adquisición de datos en tiempo real se ha llevado a cabo mediante el software de control *Processa v.2.0.*, el cual permite configurar sesiones para luego ejecutarlas secuencialmente. Las sesiones empleadas son las siguientes:

- Sesión 1. Calentamiento: se precalienta el reactor hasta una temperatura de 300°C a presión atmosférica con un flujo de helio de 20 mL/min. La duración es de 1 h.
- Sesión 2. Pretratamiento: se hace pasar una corriente de aire de 50 mL/min a 450°C y presión atmosférica. Tiene una duración de 3 h.
- Sesión 3. Temperatura de operación: con un flujo de helio de 10 mL/min se deja enfriar el reactor hasta la temperatura de operación deseada. Tiene una duración de 1 h.
- Sesión 4. Bypass: con el fin de analizar la alimentación, se alimenta el reactivo junto con helio y 20 mL/min de helio de arrastre, todo sin introducirse al reactor, y se pasa la corriente al cromatógrafo. Tiene una duración de 25 min.
- Sesión 5. Reacción: se realiza la alimentación al reactor con las condiciones de operación deseadas para, posteriormente, analizar los gases de salida arrastrándolos con 20 mL/min de helio.
- Sesión 6. Barrido: una vez terminada la reacción se barre el catalizador con un caudal de helio de 30 mL/min a la temperatura de reacción para poder estabilizar y homogeneizar el coque con el fin de poder analizarlo después. Tiene una duración de 30 min.
- Sesión 7. Enfriamiento: se enfría el sistema de reacción haciendo pasar un caudal de helio de 10 mL/min.

Para realizar el análisis en continuo de los gases se ha empleado el cromatógrafo *Agilent Micro GC 3000A* ya mencionado previamente. Cada 4 min se toma una muestra, con un caudal de 5 mL/min que se diluye en 30 mL/min de helio, y se envía al cromatógrafo. El cromatógrafo cuenta con 4 módulos analíticos, cada uno de los cuales contiene un inyector fijo, un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna. Las características de las cuatro columnas se muestran a continuación:

- Canal analítico A: Provisto de una columna capilar PLOT de tamiz molecular 5A (MS5, de 10 m x 0,32 mm) y detector micro TCD-1. Este canal está configurado para el análisis de los gases permanentes (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>).
- Canal analítico B: Provisto de una columna capilar tipo PLOT Q (PPQ, de 8 m x 0,32 mm) y detector micro TCD-2. Este canal está configurado para el análisis de compuestos oxigenados (CO<sub>2</sub>), olefinas ligeras (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) y agua.
- Canal analítico C: Provisto de una columna capilar de tipo PLOT de alúmina (Alúmina, de 10 m x 0,32 mm) y detector micro TCD-3. Este canal está configurado para el análisis de hidrocarburos ligeros hasta C<sub>4</sub>.
- Canal analítico D: Provisto de una columna tipo OV-1 (OV-1, de 14 m x 0.15 mm) y detector micro TCD-4. Este canal está configurado para el análisis de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

El detector de conductividad térmica (TCD) con el que cuentan las cuatro columnas, mide los cambios en la conductividad térmica cuando pasa la corriente gaseosa. Dicha corriente está diluida en helio (gas portador).

En la Tabla 1 se detallan las condiciones de operación de cada uno de los módulos del cromatógrafo:

*Tabla 1. Condiciones de operación del cromatógrafo.*

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

Por último, para realizar el análisis de la fracción líquida obtenida en el Peltier, se emplea un sistema de cromatografía de gases/espectrometría de masas *Shimadzu GC-MS QP2010S*, provisto de una columna para cromatografía rápida TBR-1MS (20 m x 0,1 mm x 0,40 μm). La mezcla líquida se separa primero mediante cromatografía, para después obtener las señales másicas respectivas de cada compuesto, así como su abundancia relativa en función de la relación masa/carga. El equipo compara el espectro de masas de cada compuesto obtenido en el análisis con los modelos de su librería, consiguiendo así unos resultados en función del porcentaje de coincidencia.

A partir de los resultados cromatográficos se han calculado los siguientes índices de reacción: conversión del 1-buteno, rendimientos de los oligómeros ( $C_8^+$ ) y selectividad, tanto de los productos  $C_8^+$  como de agrupaciones de productos mayoritarios en las condiciones de reacción estudiadas ( $C_5-C_8$  y  $C_9-C_{12}$ ), que corresponden a la fracción gasolina. Estos índices se han definido:

Conversión de 1-buteno:

$$X_{buteno} = \frac{F_{buteno}^0 - F_{buteno}}{F_{buteno}^0} \cdot 100 \quad (1)$$

donde  $F_{buteno}^0$  y  $F_{buteno}$  son los caudales molares de 1-buteno a la entrada y a la salida del reactor, respectivamente.

Rendimiento de la fracción i:

$$R_i = \frac{F_i}{F_{buteno}^0} \cdot 100 \quad (2)$$

donde el caudal de 1-buteno a la entrada y el de producto i,  $F_i$ , y  $F_{buteno}^0$  están en unidades de C contenidas.

Selectividad de la fracción i:

$$R_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \cdot 100 \quad (3)$$

## 3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

El catalizador se ha preparado a partir de una zeolita ZSM-5 comercial (Zeolyst International) con una relación  $SiO_2/Al_2O_3$  de 30, que es suministrada en forma amónica. Esta zeolita se ha modificado mediante incorporación de Ni, siguiendo dos métodos distintos: intercambio iónico e impregnación húmeda incipiente, los cuales se explican a continuación. En ambos casos se ha utilizado como fuente de Ni,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  con una pureza del 99%. Las cantidades de componentes corresponden a contenidos nominales de Ni en la zeolita de 0,5, 1, 2 y 4 % en masa.

### 3.2.1. Incorporación de Ni en la zeolita por intercambio iónico

Se dispone en un vaso de precipitados la cantidad de sal metálica necesaria y se calienta en una placa calefactora a 60 °C, con una agitación de 100 rpm. Seguidamente, se añade lentamente la zeolita y se deja reposar hasta que se alcance el equilibrio.

La disolución recogida es centrifugada a 3600 rpm durante 10 min con objeto de separar el sólido. A continuación se lava el sólido dos veces con agua desionizada, primeramente durante 2 h y después durante 10 h, y luego se realiza una filtración a vacío para recuperar el sólido. Finalmente se deja secar la zeolita sobre el papel de filtro a temperatura ambiente durante 24 h. y posteriormente se calcina según se explica en el apartado 3.2.3, con la secuencia de la Figura 7.

### 3.2.2. Incorporación de Ni en la zeolita por impregnación húmeda incipiente

En este caso debe estimarse el punto de humedad incipiente. Para ello se añaden 3 g de soporte a un vaso de precipitados al cual se va vertiendo lentamente agua desde una bureta mientras se agita. A medida que va cayendo el agua se debe observar como la textura va cambiando de polvo a una pasta cada vez más espesa y que tiende a pegarse a la varilla y a las paredes del vaso. El punto en el que la gota de agua que cae quede como líquido sin absorber es el punto de humedad incipiente deseado, por lo que se anota el agua gastada y se refiere dicho valor a un gramo de soporte.

Se prepara la disolución precursora con la cantidad de sal metálica pertinente y el volumen de agua anteriormente medido para conseguir la impregnación húmeda incipiente. Para realizar la impregnación, a vacío y 80 °C, se ha utilizado un rotavapor al que se incorpora la disolución precursora mediante una bureta, con un vertido lento del contenido. Para terminar, se deja secar el contenido del balón en una estufa a 110 °C durante 24 h para, posteriormente, recuperar el sólido y proceder a su calcinación según se explica en el apartado 3.2.3. siguiendo la secuencia de temperatura de la Figura 7.

### 3.2.3. Etapa de calcinación

La calcinación de la zeolita ZSM-5 para que adquiera su forma ácida (HZSM-5) es clave porque condiciona la acidez final, que es la propiedad determinante de su comportamiento como catalizador. Se lleva a cabo con la secuencia mostrada en la Figura 7, que se ha determinado que es idónea para obtener una zeolita de elevada estabilidad hidrotérmica.

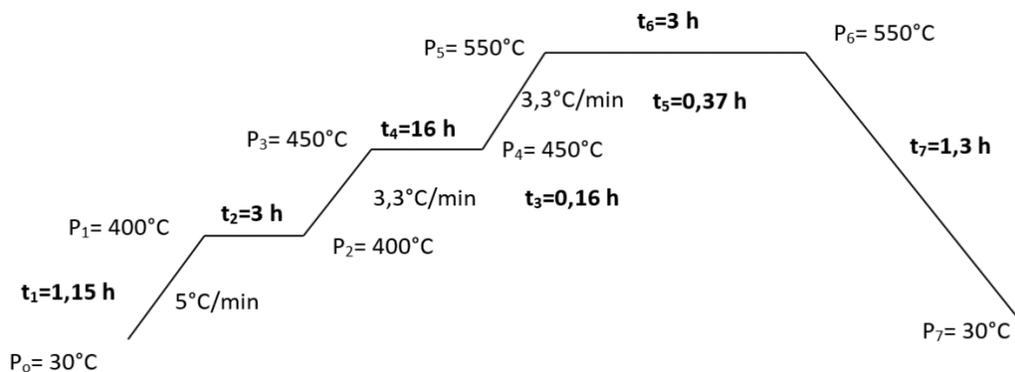


Figura 7. Secuencia de temperatura utilizada en la calcinación de la zeolita HZSM-5.

### 3.2.4. Aglomeración de la zeolita

El catalizador es preparado mediante aglomeración de la zeolita HZSM-5 (50 % en masa) con bohemita como binder (30 %) y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como carga inerte (20 %). De esta forma, las partículas finales tienen una estructura porosa jerarquizada, configurada por los microporos de la zeolita, los mesoporos de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (formada por calcinación de la bohemita) y los meso y macroporos de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La aglomeración se realiza en medio agitado (agitador con una varilla de cinco palas) con una velocidad baja. Se añade la dispersión coloidal de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. y, a esta se le va añadiendo la dispersión de bohemita, lentamente para evitar que se formen aglomerados. Una vez que queda una dispersión homogénea, se le añade el catalizador también lentamente, y se mantiene la agitación durante 3 h. El preparado se introduce en una jeringa para formar extruidos que se van depositando sobre papel secante, y que se dejan secar durante 24 h al aire. A continuación, se tamiza el catalizador hasta conseguir un tamaño de partícula entre 0,12 y 0,3 mm. Por último, se calcina el catalizador en la mufla siguiendo la secuencia mostrada en la Figura 8.

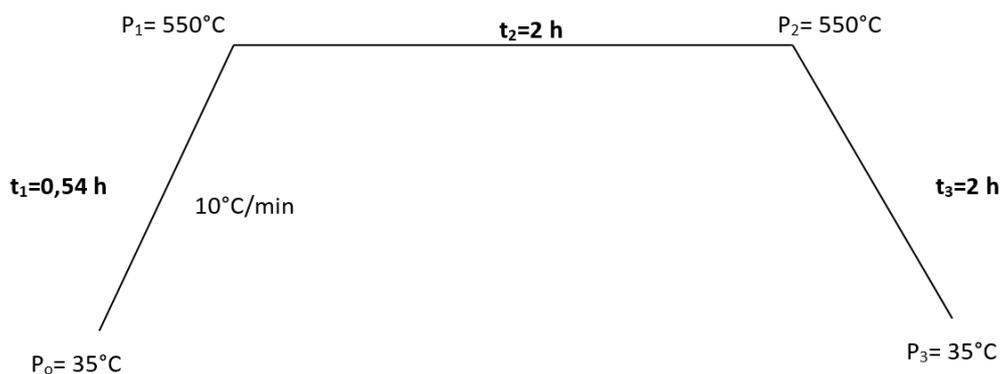


Figura 8. Secuencia de temperatura en la calcinación del catalizador final.

## 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### 3.3.1. Propiedades físicas

Las propiedades superficiales se han determinado mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, en un equipo *Micromeritics ASAP 2000*, para determinar la superficie específica BET, la superficie de microporos y el volumen tanto de los mesoporos como de los microporos. Previamente al análisis, se ha desgasificado la muestra para desorber las posibles impurezas presentes en el catalizador, manteniendo la muestra a vacío y a 150 °C durante 8 h.

La medida de la superficie específica BET (Brunauer-Emmett-Teller), se basa en la determinación de la cantidad de gas adsorbido (adsorbato) necesario para cubrir las superficies de poros internas y externas con una monocapa. Además, la superficie ocupada por los

microporos y el volumen de los mismos se ha determinado mediante el método del diagrama t, que consiste en construir la curva que refleja la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido en función del espesor estadístico de la capa adsorbida (t). Finalmente, el volumen de mesoporos se ha obtenido calculando la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporos.

### 3.3.2. Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales medidas son el diámetro de los cristales de la zeolita en el catalizador y su cristalinidad relativa. El equipo utilizado ha sido un difractómetro de rayos X, modelo *X'PERT-MPD* de *Philips*, con geometría Bragg-Bretano, equipado con anticátodo de cobre y monocromador secundario modelo *PW3373/00 LFF DK 127227* trabajando a 40 kV y 40 mA. Los difractogramas se recogieron en un intervalo angular comprendido entre 4° y 60° en 2θ, siendo el tamaño de paso 0,02 en 2θ y el tiempo de medida por paso de 97,92 segundos.

La técnica DRX consiste en someter una muestra cristalina a un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, y estudiar las direcciones de dispersión de las ondas cuando son interferidas por la superficie de la sustancia cristalina. Dado que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, esta técnica permite realizar la identificación de las fases cristalinas presentes en una determinada muestra.

Para el cálculo del tamaño de cristal se ha empleado la ecuación de Scherrer:

$$d_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Siendo:

- $d_c$ : Tamaño medio de cristal en nm.
- $K$ : Factor de forma adimensional cuyo valor suele rondar la unidad, comúnmente se suele usar un valor de 0,9.
- $\lambda$ : Longitud de onda de los rayos X.
- $\beta$ : Anchura a media altura del pico de mayor intensidad, en radianes.
- $\theta$ : Ángulo de Bragg, posición para la que se realiza el análisis.

En cuanto a la cristalinidad relativa, tal y como señalan Al-Dughaiter y de Lasa (2014), existen dos métodos alternativos para obtenerla: (a) usando las áreas de los picos deconvolucionados en el intervalo de ángulos 2θ entre 22,5° y 25°, o (b) emplear la altura del pico a un ángulo 2θ de 24,3°. Independientemente del método elegido, el valor resultante se compara con el valor obtenido para la muestra cristalina de referencia, que será la de mayor cristalinidad, calculando el cociente (cristalinidad relativa) entre los valores de la muestra y la de referencia.

### 3.3.3. Propiedades ácidas

La obtención de las propiedades ácidas del catalizador (acidez total y distribución de fuerza ácida), se ha realizado mediante seguimiento simultáneo de la variación de masa y calor desprendido en la quimisorción diferencial de  $\text{NH}_3$ , y por desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- $\text{NH}_3$ ).

El equipo empleado ha sido un calorímetro *Setaram G11 Universal Controller* conectado a una bomba de inyección *Harvard Apparatus* y un espectrómetro de masas *Thermostar Balzers Instruments*, siguiendo el procedimiento detallado a continuación:

Inicialmente se barre el sistema con helio, a 500 °C durante 1 h para eliminar las impurezas presentes en la muestra. Seguidamente, se deja enfriar hasta 150°C.

El segundo paso es la adsorción de  $\text{NH}_3$ , con un caudal de 50  $\mu\text{L}/\text{min}$ , a 150°C y durante aproximadamente 2 h. La medida del calor desprendido en la neutralización de los centros ácidos por unidad de masa de  $\text{NH}_3$  cuantifica la fuerza ácida de los centros neutralizados.

Durante la quimisorción, el gas se acopla a la superficie del sustrato y después se añaden más capas por fisorción. Los enlaces de las capas fisorbidas son débiles y en consecuencia deben eliminarse antes de llevar a cabo la desorción. Para ello se realiza un barrido con helio durante 20 min a 150 °C.

Finalmente, se comienza la desorción del  $\text{NH}_3$ , que consiste en calentar progresivamente la muestra desde la temperatura inicial de 150 °C hasta 500 °C. Durante la quimisorción, el  $\text{NH}_3$  ha sido adsorbido con diferente fuerza dependiendo de la naturaleza del centro ácido y, por tanto, la temperatura a la que ocurre la desorción variará en función de dicha fuerza. Así, se considera que los centros que desorben el  $\text{NH}_3$  a temperaturas bajas son de acidez débil y, si desorben a temperaturas altas son de acidez fuerte (Henry y cols., 2012).

Durante el procedimiento experimental se obtiene una gráfica como la de la Figura 9. En esta figura se puede apreciar la cantidad de  $\text{NH}_3$  que se ha fisorbido y que después se purga. Esta diferencia se detalla en la Figura 10.

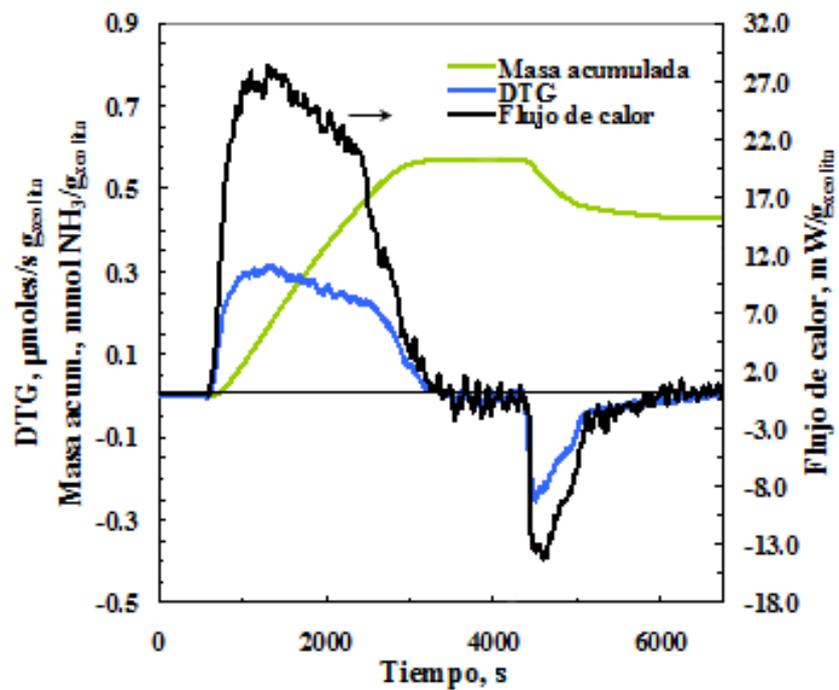


Figura 9. Resultado típico de una TPD de  $\text{NH}_3$ .



Figura 10. Diferencia entre la masa de  $\text{NH}_3$  quimisorbida y fisisorbida.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### 4.1.1. Propiedades físicas

Las propiedades características de la estructura porosa de las zeolitas (fase activa, FZ) y de los catalizadores preparados por aglomeración (HZ) se muestran en la Tabla 2 y se han determinado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las Figuras 11 y 12.

*Tabla 2. Propiedades superficiales de las zeolitas y de los catalizadores.*

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área microporo (m <sup>2</sup> /g)	Volumen mesoporo (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen microporo (cm <sup>3</sup> /g)
<b>zeolitas</b>				
FZSM-5(30)	418,9	313,6	0,244	0,134
0.5Ni/FZSM-5(30)	399,8	294,9	0,240	0,126
1Ni/FZSM-5(30)	382,8	283,1	0,230	0,121
2Ni/FZSM-5(30)	357,1	264,1	0,219	0,113
4Ni/FZSM-5(30)	363,0	272,9	0,216	0,117
<b>catalizadores</b>				
HZSM-5(30)	265,6	124,1	0,383	0,054
0.5Ni/HZSM-5(30)	280,8	135,4	0,385	0,059
1Ni/HZSM-5(30)	269,2	122,5	0,374	0,053
2Ni/HZSM-5(30)	261,8	115,3	0,353	0,051
4Ni/HZSM-5(30)	261,1	106,0	0,365	0,048

La zeolita HZSM-5 de partida tiene una elevada superficie específica BET (418,9 m<sup>2</sup>/g), correspondiente mayoritariamente a microporos (313,6 m<sup>2</sup>/g). El efecto de la incorporación de Ni es cualitativamente similar al determinado en la bibliografía al impregnar catalizadores de zeolita HZSM-5 (Zhang y cols., 2009; Gayubo y cols., 2010; Maia y cols., 2010). Se observa que estas dos medidas y el volumen de microporos disminuyen a medida que aumenta el contenido de Ni, lo que debe atribuirse al bloqueo parcial de los microporos por el Ni. El volumen de mesoporos también disminuye, pero en menor medida, lo que indica un bloqueo selectivo de los microporos (Tang y cols., 2014). Esta modificación en la distribución del volumen de poros deberá tenerse en cuenta por su efecto en la distribución de productos de la oligomerización, al facilitarse la formación selectiva de moléculas de mayor tamaño.

Es destacable que los catalizadores tienen una diferente estructura porosa que las zeolitas, porque con la aglomeración es mayor el volumen de mesoporos, por el aporte de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que constituyen la matriz del catalizador. Estos cambios persiguen facilitar la difusión de los oligómeros hacia el exterior de las partículas de catalizador, reduciendo su retención y el consiguiente bloqueo de las bocas de los microporos.

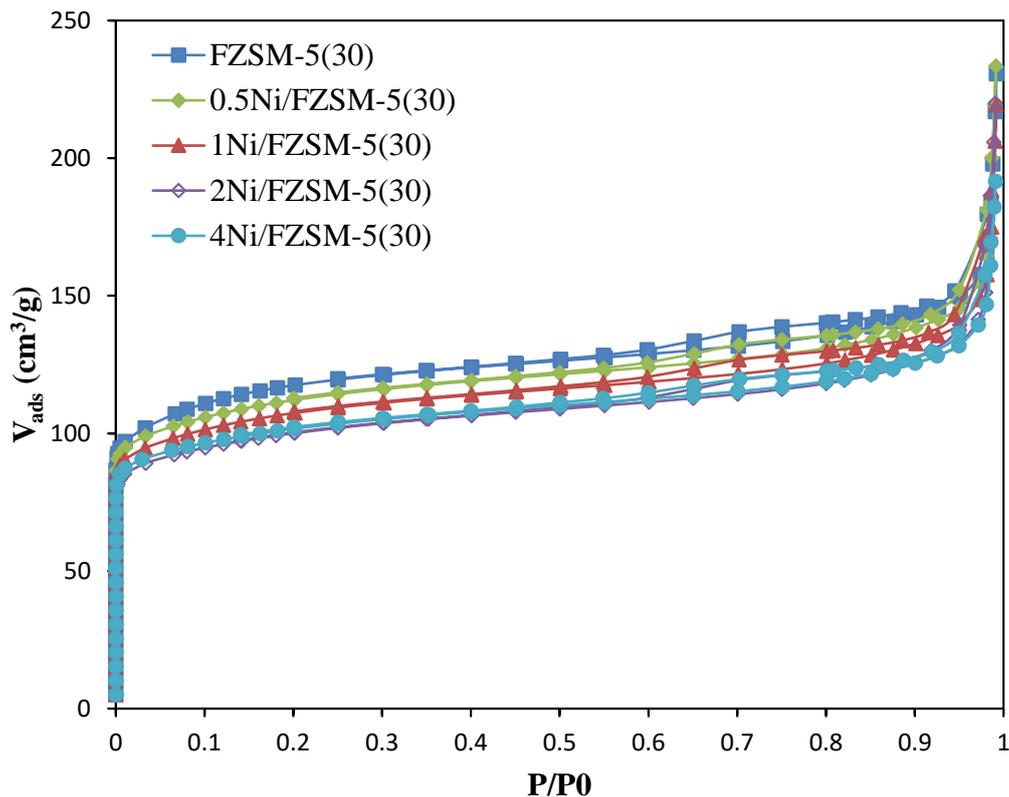


Figura 11. Isotermas de adsorción de  $N_2$  para la zeolita pura y con diferentes contenidos de Ni.

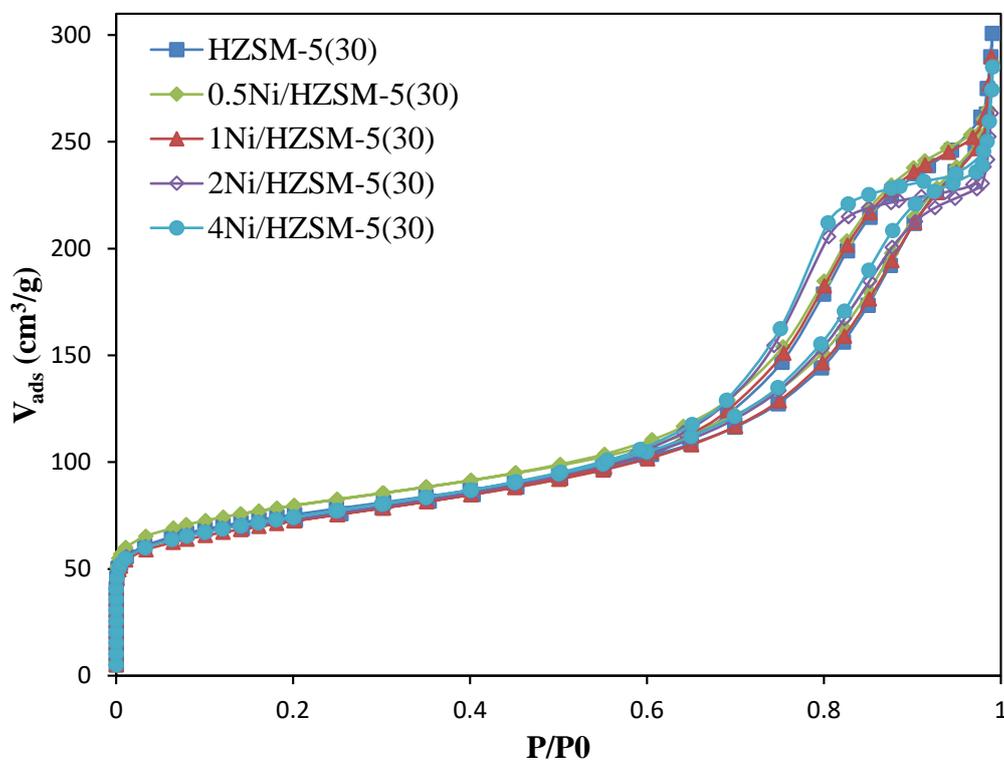


Figura 12. Isotermas de adsorción de  $N_2$  para los catalizadores preparados con zeolitas con diferente contenido de Ni.

#### 4.1.2. Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de las zeolitas, tanto la pura, como las modificadas con Ni, se han determinado por difracción de rayos X. En la Figura 13 se recogen los difractogramas obtenidos.

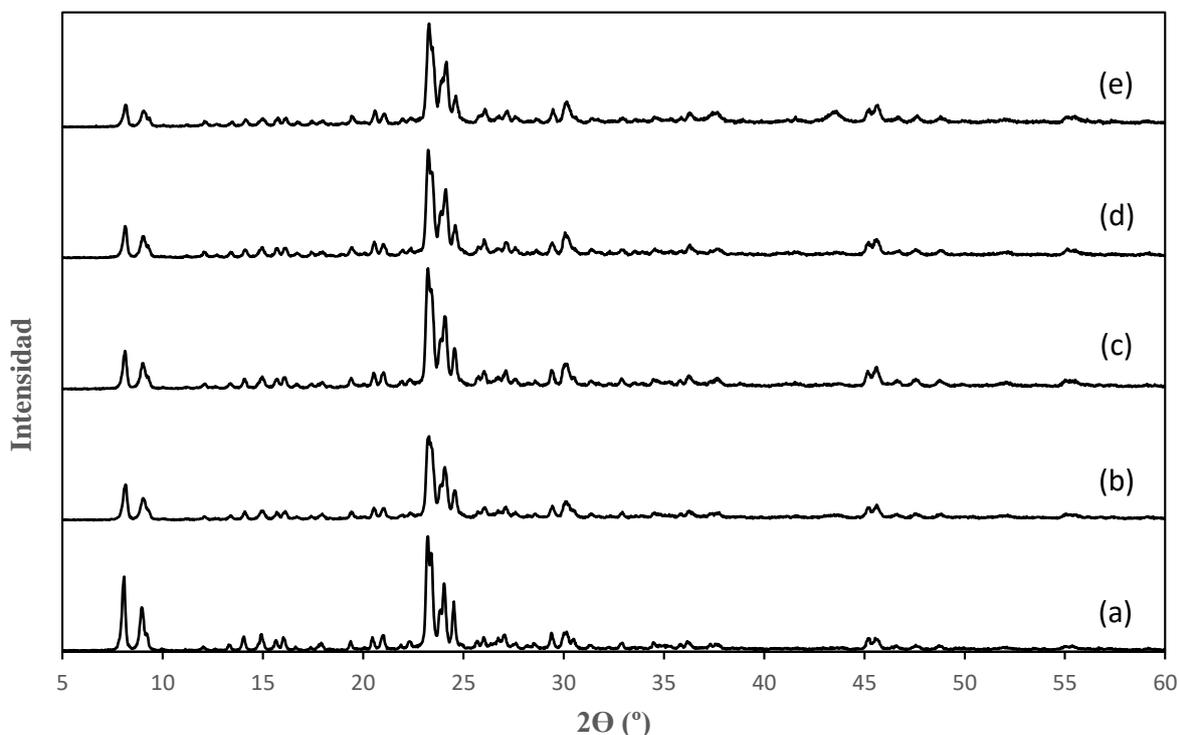


Figura 13. Resultados DRX para las siguientes zeolitas: (a) HZSM-5, (b) 0.5Ni/HZSM-5, (c) 1Ni/HZSM-5, (d) 2Ni/HZSM-5, (e) 4Ni/HZSM-5).

En la Figura 13 se observan los picos característicos de la zeolita HZSM-5 en sus posiciones adecuadas ( $2\theta = 7.9, 8.8, 23.0, 23.2, 23.6, 23.9$  y  $24.4$ ), confirmando que se tras la incorporación del Ni se mantiene la estructura cristalina característica de la zeolita HZSM-5 (Zhang y cols., 2009). La poca incidencia del Ni sugiere que el metal se halla muy disperso (Zakaria y cols., 2012).

Además, se han calculado el tamaño medio de cristal y la cristalinidad relativa de las zeolitas. Esta última propiedad se ha determinado comparando las intensidades que corresponden a un ángulo  $2\theta$  de  $24.3^\circ$ . Dado que la mayor intensidad en dicho ángulo la tiene el catalizador 4Ni/HZSM-5(30), o lo que es lo mismo la mayor cristalinidad, esta muestra será la de referencia. Los resultados se recogen en la Tabla 3. El aumento de cristalinidad con la adición de Ni es acorde con los resultados de la literatura (Tang y cols., 2014).

Tabla 3. Efecto de la incorporación de Ni en la cristalinidad relativa y tamaño medio de cristal de la zeolita HZSM-5.

Muestra	Cristalinidad relativa (%)	$d_c$ (nm)
HZSM-5(30)	42,2	133
0.5Ni/HZSM-5(30)	60,5	72
1Ni/HZSM-5(30)	73,4	76
2Ni/HZSM-5(30)	88,7	70
4Ni/HZSM-5(30)	100	65

#### 4.1.3. Propiedades ácidas

Los resultados de la Figura 14 corresponden a la distribución de fuerza ácida de las zeolitas, mientras que los resultados de la desorción de  $\text{NH}_3$  se recogen en la Figura 15.

Los resultados de la Figura 14 muestran que la zeolita pura tiene una elevada acidez total ( $0,58 \text{ mmol}_{\text{NH}_3}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ ) y una fuerza de los centros ácidos ( $175 \text{ kJ/mol}_{\text{NH}_3}$ ), que puede considerarse moderada-alta. Estos valores disminuyen notablemente al aumentar el contenido de Ni, tal como había sido observado por Gayubo y cols. (2010). Así, la zeolita con un 4 % de Ni tiene una reducida acidez total ( $0,25 \text{ mmol}_{\text{NH}_3}/\text{g}_{\text{zeolita}}$ ) y una distribución heterogénea de fuerza ácida, con centros de moderada fuerza ácida ( $150 \text{ kJ/mol}_{\text{NH}_3}$ ) y otros de menor fuerza, hasta un valor mínimo en torno a  $75 \text{ kJ/mol}_{\text{NH}_3}$ .

Al comparar las curvas correspondientes a los TPD de  $\text{NH}_3$  (Figura 15) se observa que la zeolita de referencia muestra un pico mayoritario a  $225 \text{ }^\circ\text{C}$ , correspondiente a centros de fuerza moderada, pero también un pico a  $315 \text{ }^\circ\text{C}$ , confirmando la presencia de centros de acidez fuerte (Botas y cols., 2012). Este pico a alta temperatura va disminuyendo en tamaño a medida que aumenta el contenido de Ni en la zeolita. Tanto la zeolita 1Ni/HZSM-5(30) como la 4Ni/HZSM-5(30) carecen de picos a alta temperatura, lo que pone de manifiesto la pasivación de los centros ácidos fuertes al incorporar Ni en la zeolita y la mayor importancia relativa de centros débiles al aumentar el contenido de Ni. Asociando los centros fuertes a los Brönsted, Botas y cols. (2012) también han observado una mayor relación Lewis/Brönsted al aumentar el contenido de Ni.

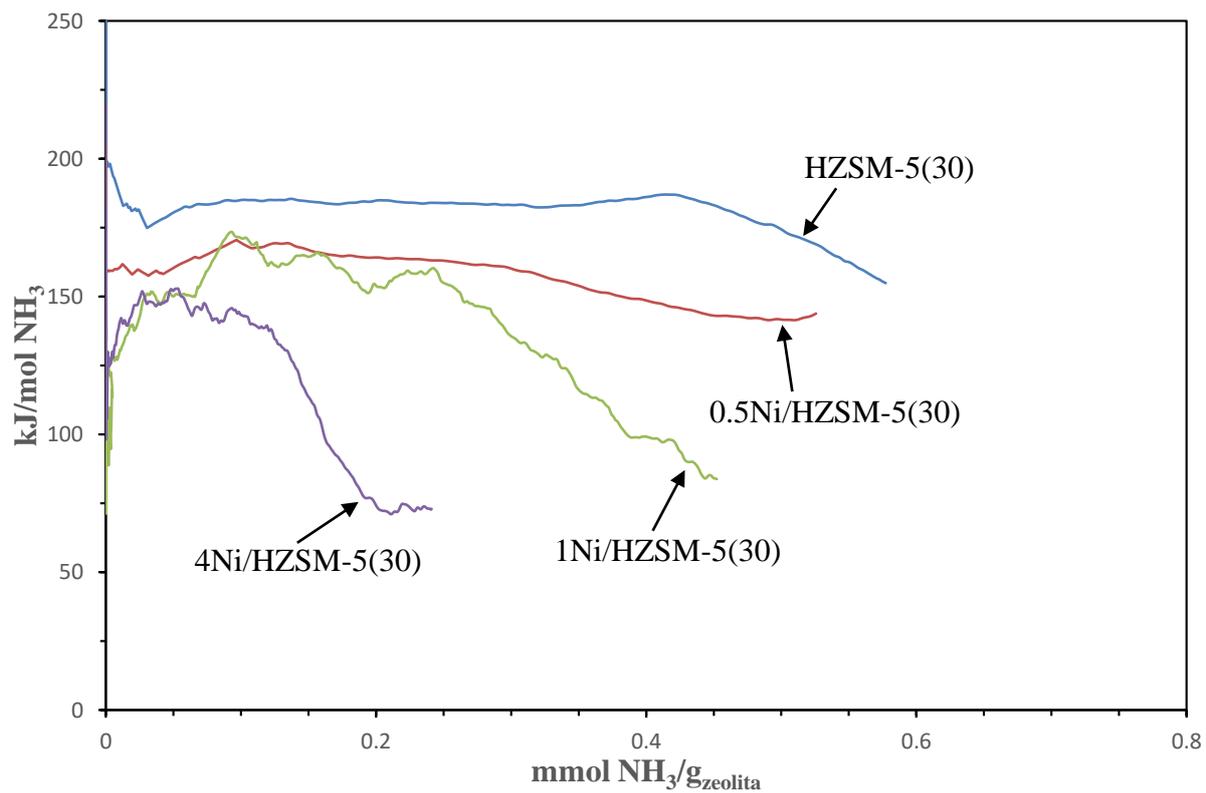


Figura 14. Efecto de la adición de Ni sobre la distribución de fuerza ácida de la zeolita HZSM-5.

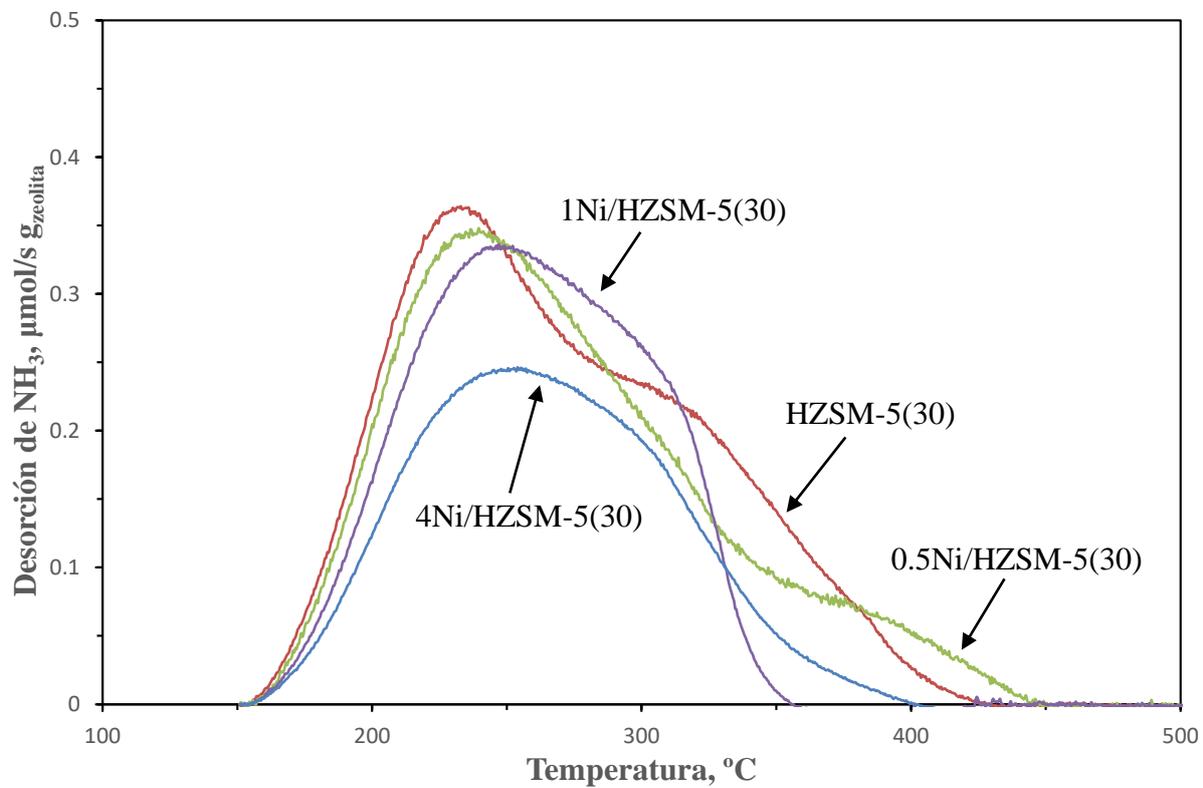


Figura 15. Efecto de la adición de Ni en las curvas TPD de  $\text{NH}_3$  de la zeolita HZSM-5.

## 4.2. COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES

Se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción en el intervalo 225-325 °C y se han comparado los resultados con los catalizadores preparados con la zeolita con diferente contenido de Ni, con objeto de determinar el efecto de estas variables sobre los índices de reacción y sobre la estabilidad del catalizador. Esto ha requerido realizar experimentos de 10 h.

### 4.2.1. Efecto de la temperatura de reacción

En la Figura 16 se muestra el efecto de la temperatura en la evolución con el tiempo de la conversión de 1-buteno. Los resultados corresponden a un tiempo espacial de 6 g<sub>catalizador</sub>/h/mol<sub>C</sub>. Se observa que la conversión aumenta notablemente al aumentar la temperatura, alcanzándose una conversión del 90 % a 325 °C para tiempo de reacción cero (catalizador fresco). Esta conversión disminuye lentamente con el tiempo, con una velocidad que disminuye progresivamente, y sin que parezca que la temperatura tenga un efecto importante en la velocidad de desactivación. En la Figura 17 se muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión de 1-buteno a 10 h, tiempo a partir del cual se mantiene prácticamente constante.

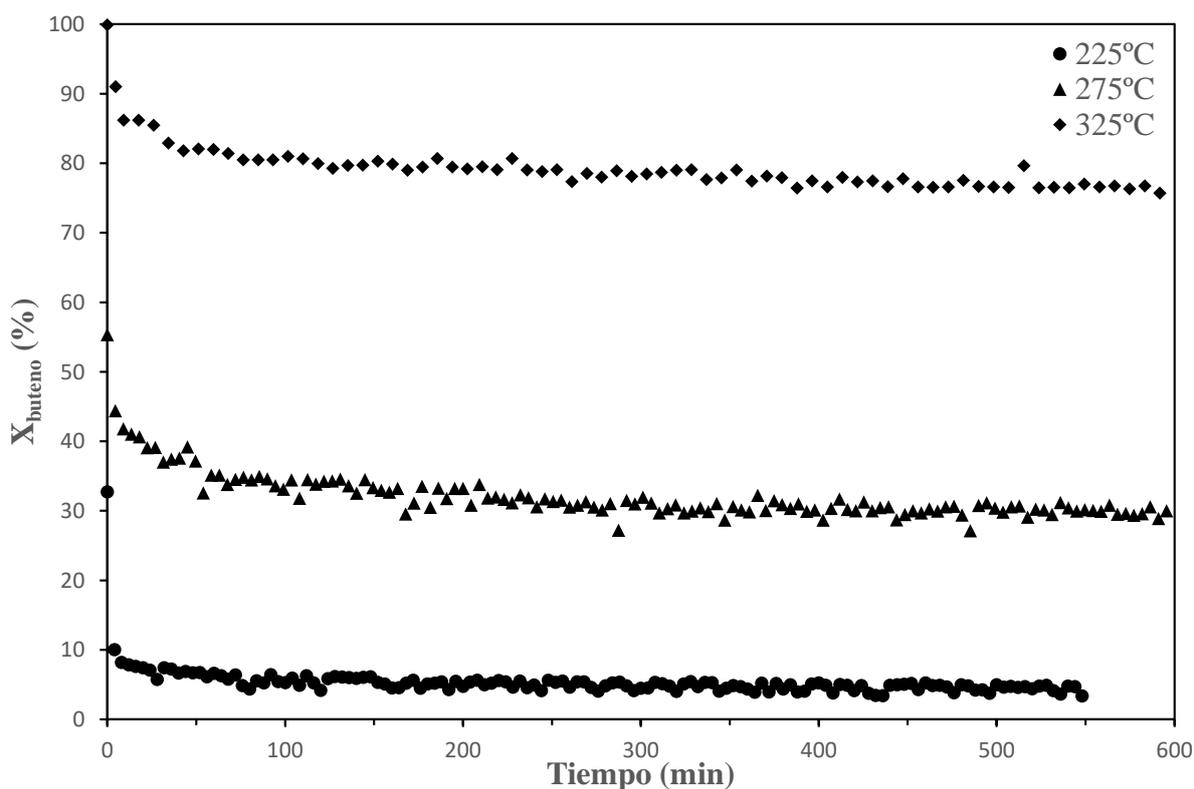


Figura 16. Efecto de la temperatura de reacción en la evolución con el tiempo de la conversión de 1-buteno. Catalizador preparado con la zeolita HZSM-5 sin modificar.

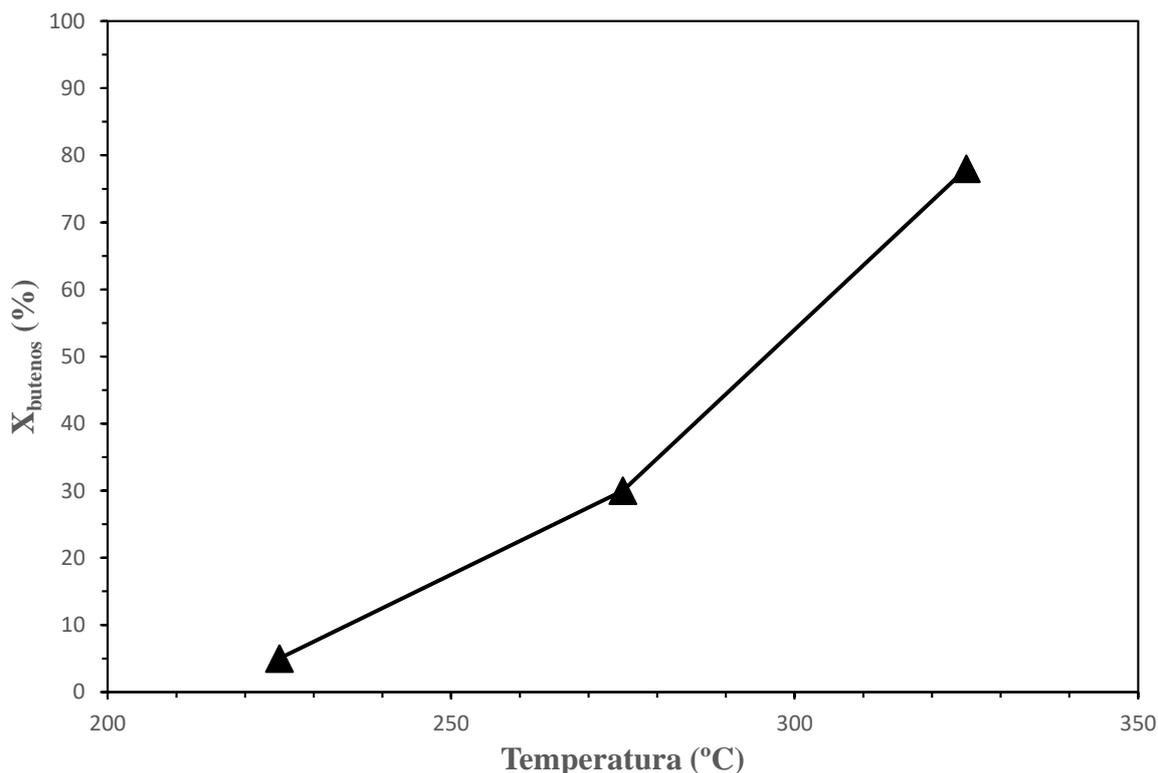


Figura 17. Efecto de la temperatura en la conversión de 1-buteno en condiciones de estabilidad del catalizador. Catalizador preparado con la zeolita HZSM-5 sin modificar.

Ahora bien, la temperatura de reacción tiene un efecto relevante sobre la distribución de productos. Al aumentar la temperatura se favorece el avance de la reacción y la formación de productos de craqueo de los oligómeros. Además, este craqueo es endotérmico, mientras que la oligomerización es una reacción reversible exotérmica cuya conversión de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura (Ertl y cols., 1997). Dado que resulta complejo dar una visión completa del efecto de la temperatura sobre la distribución de productos, para simplificar la exposición de resultados, en la Figuras 18 y 19 se presta atención al índice de reacción de rendimiento de los productos  $C_8^+$ , donde son mayoritarios los oligómeros formado como productos primarios. En las Figuras 20 y 21 se muestran los resultados de la selectividad de estos productos  $C_8^+$ . Este criterio de tomar como referencia los productos  $C_8^+$  es el adoptado previamente en la bibliografía (Coelho y cols., 2013).

Analizando los resultados del rendimiento de los productos  $C_8^+$  (Figura 18 y 19), se observa un rendimiento muy bajo para 225 °C (inferior al 5 % cuando el catalizador está ya estable), aunque la selectividad es alta (el 80 % para el catalizador estable, Figura 21). Para la mayor temperatura estudiada (325°C), el rendimiento es del 15 % y la selectividad es muy baja (ligeramente superior a este valor). Estos resultados se explican por la limitación termodinámica de la oligomerización y la elevada velocidad de craqueo en estas condiciones, que será más rápida cuanto mayor es la longitud de la cadena del hidrocarburo, con formación de productos de menos de 8 carbonos.

A 275 °C se obtiene un buen compromiso entre el rendimiento de productos  $C_8^+$  (23 %) y su selectividad (70 %), lo que pone de manifiesto que para producir fracciones en el intervalo de la gasolina y diesel se requiere una temperatura en torno a 275 °C, para trabajar con una notable conversión, y minimizando el craqueo a fracciones ligeras.

Por otro lado, en la Figura 18 se observa que el rendimiento de productos  $C_8^+$  (representativo de la actividad del catalizador para la oligomerización del 1-buteno) disminuye progresivamente con el tiempo para 225 °C y 325 °C, mientras que para 275 °C el rendimiento es prácticamente constante. Esta es una situación interesante que merece la atención de trabajos futuros.

La evolución con el tiempo de la selectividad de productos  $C_8^+$  (Figura 20) es la contraria a la del rendimiento y aumenta progresivamente, después de un periodo inicial de aumento más rápido. El hecho de que disminuya la conversión del 1-buteno, así como el rendimiento de productos  $C_8^+$  y que sin embargo aumente la selectividad de estos, indica la desactivación selectiva del catalizador para las reacciones de craqueo, que presumiblemente requieren de centros ácidos fuertes (que se desactivan más rápidamente) que las reacciones de oligomerización. Por tanto, con el transcurso del tiempo se ve menos afectada la formación de oligómeros.

Estos resultados ponen de manifiesto el problema de la desactivación del catalizador y el interés de aumentar su estabilidad, en nuestro caso mediante incorporación de Ni en la zeolita.

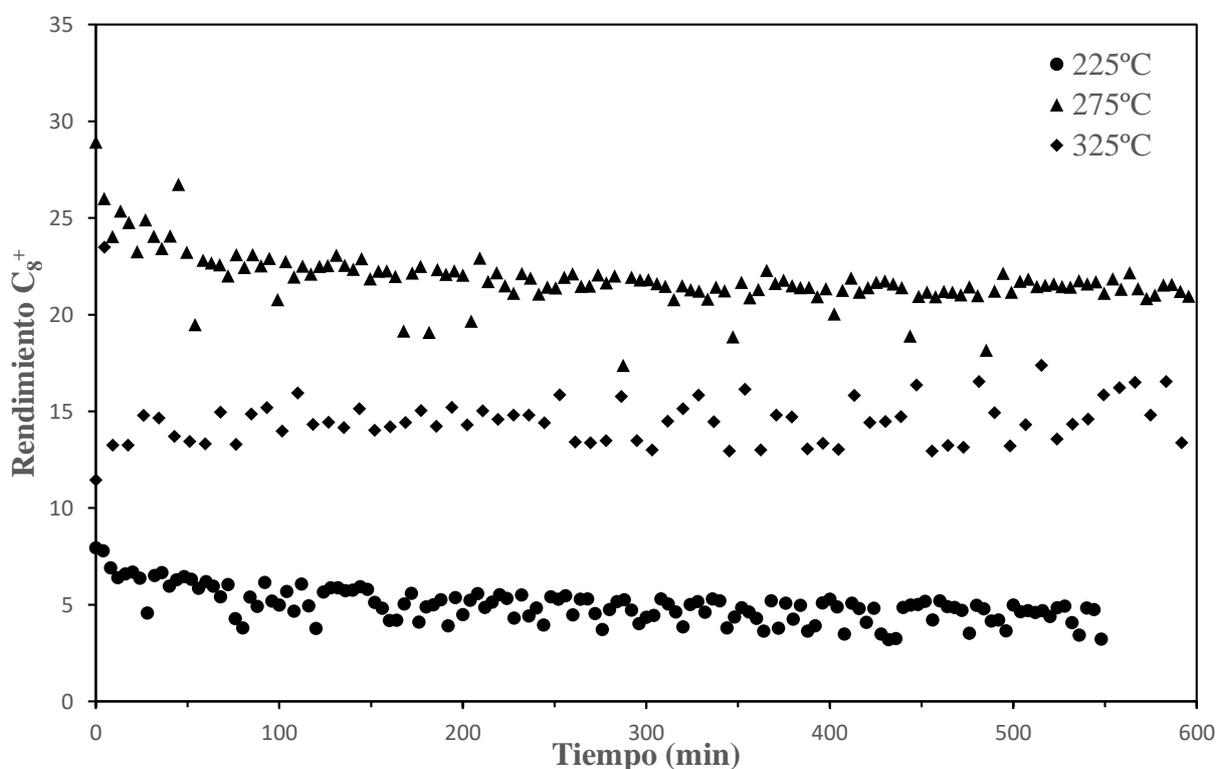


Figura 18. Efecto de la temperatura en la evolución con el tiempo del rendimiento de los productos  $C_8^+$ .

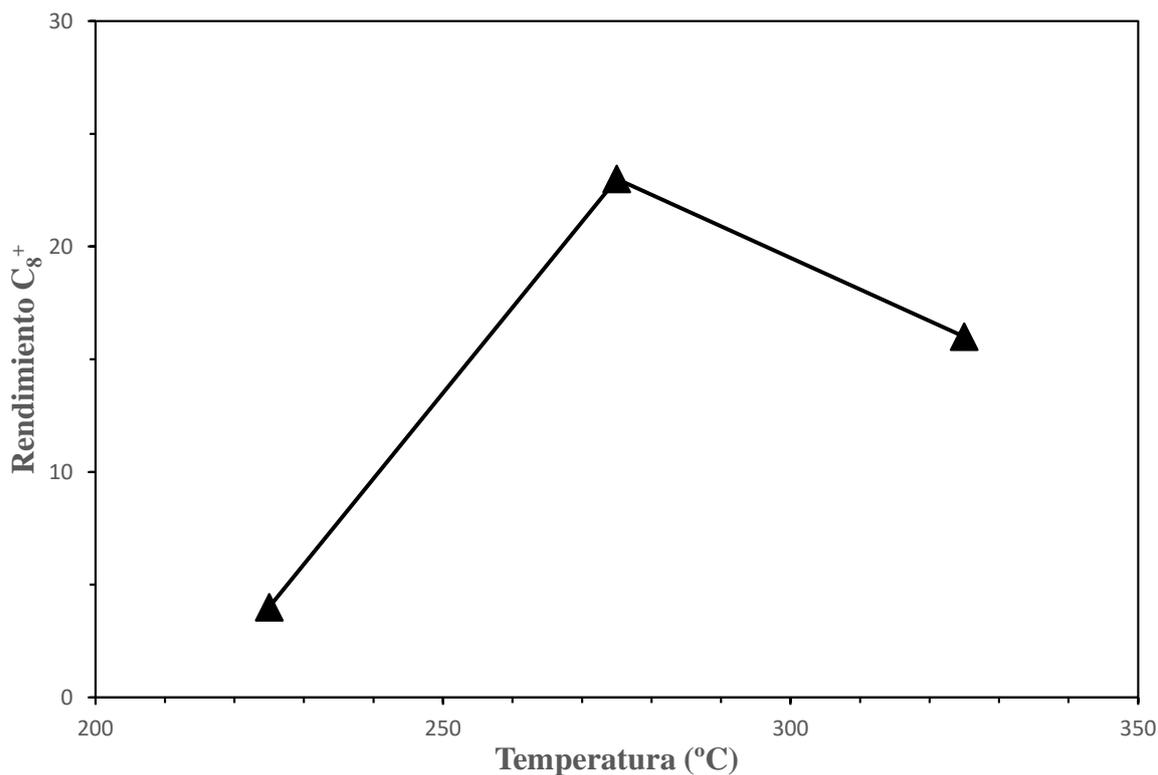


Figura 19. Efecto de la temperatura en el rendimiento de los productos C<sub>8</sub><sup>+</sup> en condiciones de estabilidad del catalizador. Catalizador preparado con la zeolita HZSM-5 sin modificar.

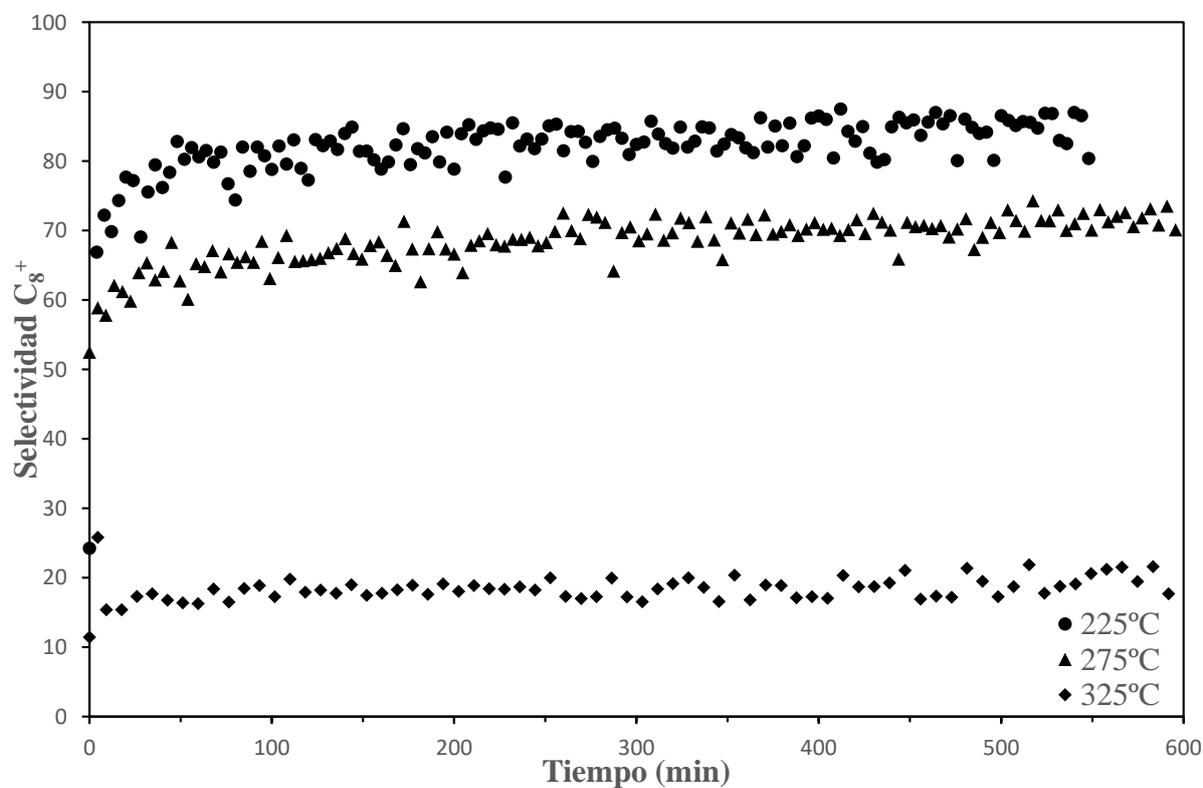


Figura 20. Efecto de la temperatura en la evolución con el tiempo de la selectividad de los productos C<sub>8</sub><sup>+</sup>. Catalizador preparado con la zeolita HZSM-5 sin modificar.

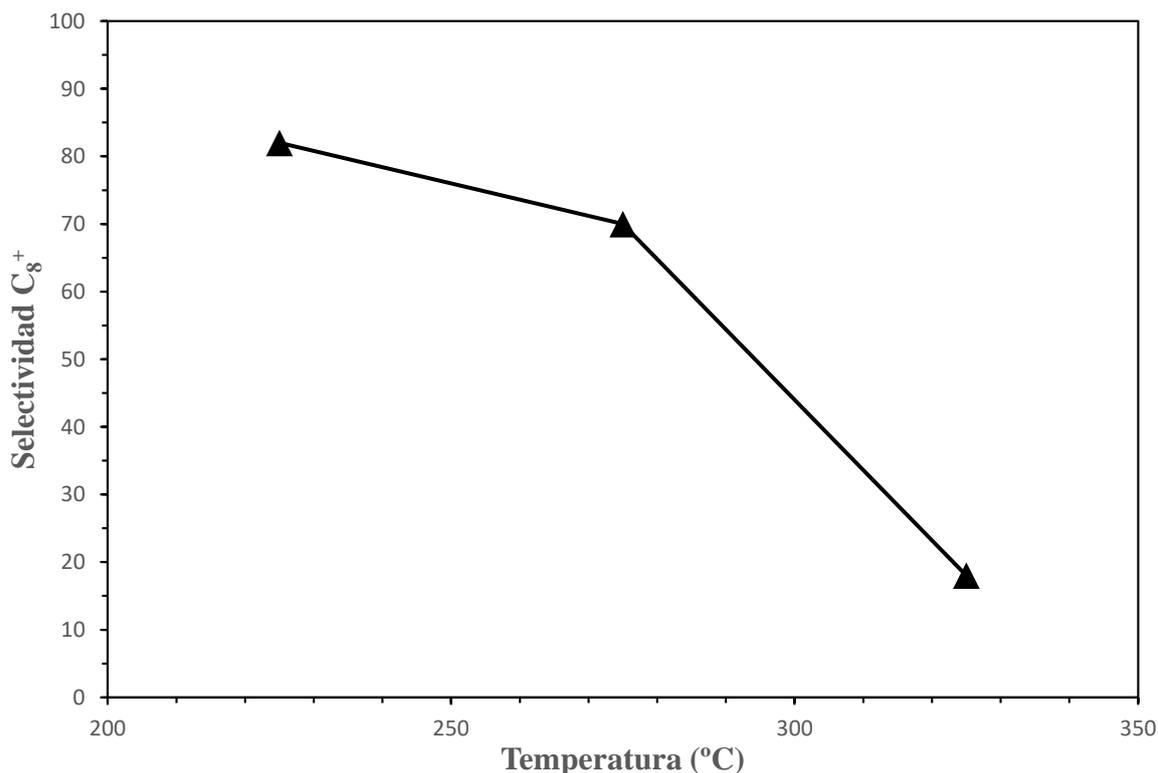


Figura 21. Efecto de la temperatura en la selectividad de los productos C<sub>8</sub><sup>+</sup> en condiciones de estabilidad del catalizador. Catalizador preparado con la zeolita HZSM-5 sin modificar.

Los resultados comentados ponen de manifiesto que la temperatura tiene un efecto notable en la distribución de productos. Ahora bien, cabe señalar que la formación de productos C<sub>12</sub><sup>+</sup>, constituyentes de la fracción diésel es muy pequeña, por lo que se pone de manifiesto que la oligomerización a presión atmosférica solo puede orientarse a la producción de la fracción gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>).

Con objeto de dar una visión interesante desde el punto de vista aplicado de los resultados de producción de gasolina con el catalizador preparado con la zeolita HZSM-5 sin modificar, en la Figura 22 se muestra el efecto de la temperatura sobre la distribución (selectividad) de las fracciones de productos: C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> (productos del craqueo y en principio con interés secundario), C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>, estas últimas fracciones constituyentes de la gasolina. Los resultados corresponden a condiciones de estabilidad del catalizador (10 h). Se observa que a 225 °C se obtiene una elevada selectividad de la fracción C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, pero a 275 °C se obtiene un buen compromiso en la selectividad de las fracciones C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>, con una selectividad total de la fracción gasolina superior al 90 %. A 325 °C el craqueo es excesivo con una selectividad de gases C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> del 30 %.

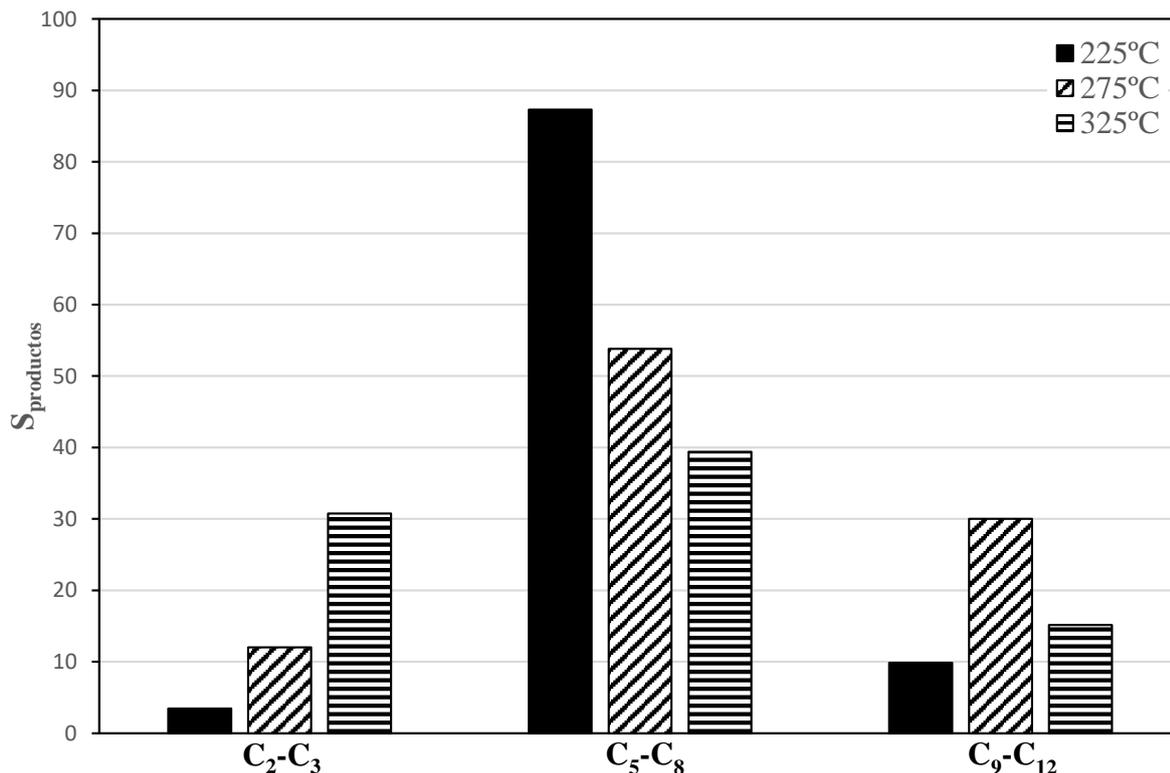


Figura 22. Efecto de la temperatura de reacción en la selectividad de las fracciones de productos de craqueo (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>), C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>. Catalizador preparado con la zeolita HZSM-5 sin modificar.

#### 4.2.2. Efecto de la incorporación de Ni en la zeolita

Los experimentos se han realizado con los catalizadores preparados con la zeolita HZSM-5 con diferente contenido de Ni, a 275°C (temperatura determinada como adecuada para maximizar el rendimiento de gasolina en el apartado anterior) y con un tiempo espacial de 6 g<sub>catalizador</sub>/mol<sub>c</sub>. La comparación de los resultados permite evaluar el efecto de las propiedades superficiales y acidez de los catalizadores en los índices de reacción y estabilidad, la cual se espera que mejore por la pasivación de la acidez de la zeolita con el Ni. También se espera que el bloqueo parcial de los microporos y mayor presencia relativa de mesoporos facilite la circulación de los productos del intervalo de pesos moleculares de la gasolina.

En la Figura 23 se muestra el efecto del contenido de Ni en la zeolita sobre la evolución con el tiempo de la conversión de 1-buteno. Como cabía esperar por la disminución de la acidez, al aumentar el contenido de Ni disminuye la conversión a tiempo cero (catalizador fresco) y también es menor la conversión cuando el catalizador está casi estabilizado (10 h, Figura 24). Ahora bien, también es evidente que al aumentar el contenido de Ni es mayor la estabilidad del catalizador, de forma que con un 4 % de Ni en la zeolita la conversión se mantiene constante en torno al 18 % en 10 h. Este resultado es interesante para una implantación industrial, porque prolongaría el tiempo de utilización del catalizador previo a su regeneración.

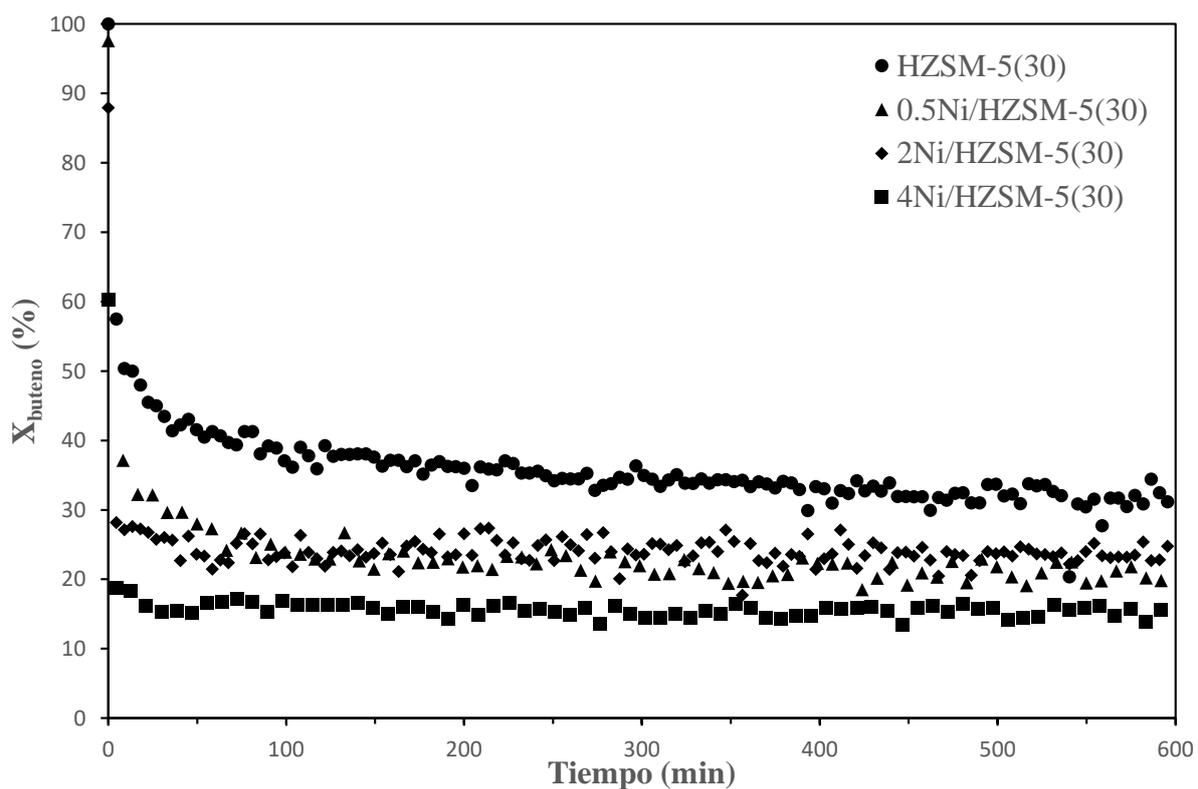


Figura 23. Efecto del contenido de Ni en la zeolita sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de 1-buteno.

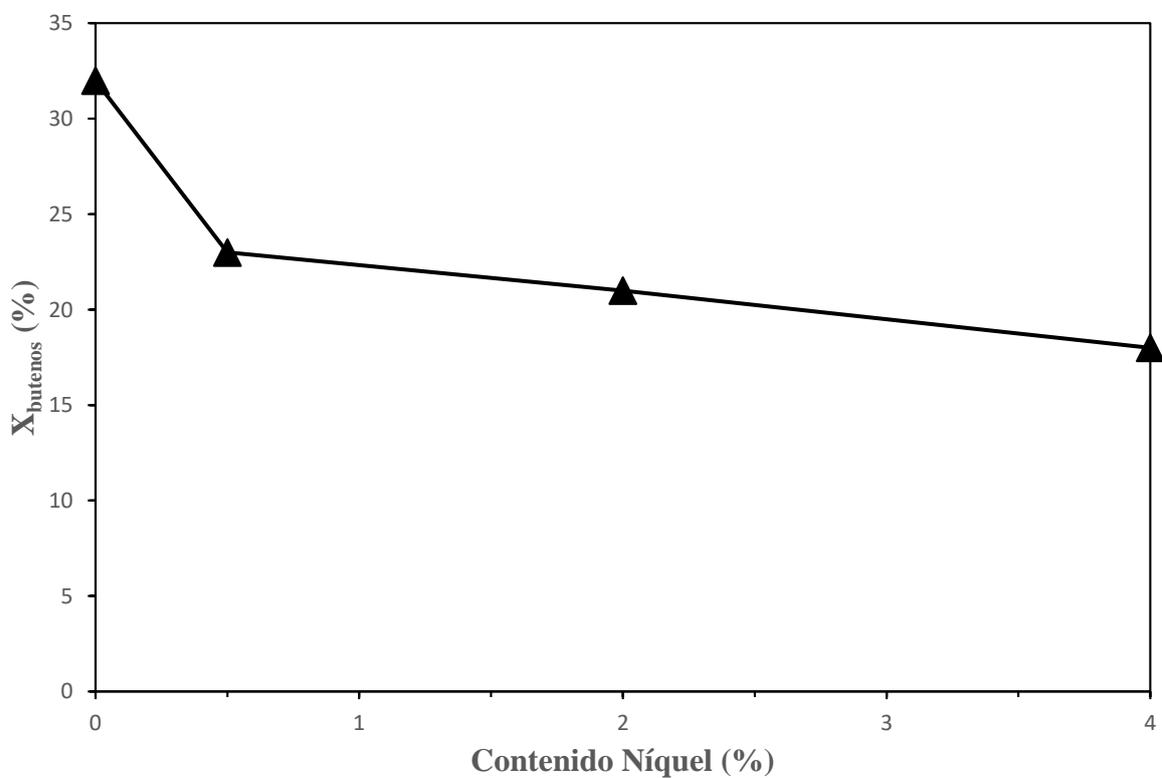


Figura 24. Efecto del contenido de Ni en la zeolita sobre la conversión de 1-buteno en condiciones de estabilidad de los catalizadores.

La tendencia del efecto del contenido de Ni en la evolución del rendimiento de los productos  $C_8^+$  (Figura 25) es igual a la comentada para la conversión), e igualmente al aumentar el contenido de Ni el rendimiento es menor (Figura 26), pero es mayor la estabilidad del catalizador.

La selectividad de productos  $C_8^+$  se ve poco afectada por el contenido de Ni en la zeolita (Figura 27), y al igual que para el catalizador con la zeolita sin modificar, para diferentes contenidos de Ni aumenta la selectividad de productos  $C_8^+$  con el tiempo de reacción, lo que como se ha dicho anteriormente, indica una desactivación selectiva de los catalizadores para las reacciones de craqueo. Atendiendo a los resultados a 10 h (cuando todos los catalizadores pueden considerarse estables) (Figura 28) la selectividad de productos  $C_8^+$  es casi del 70 % para todos los catalizadores.

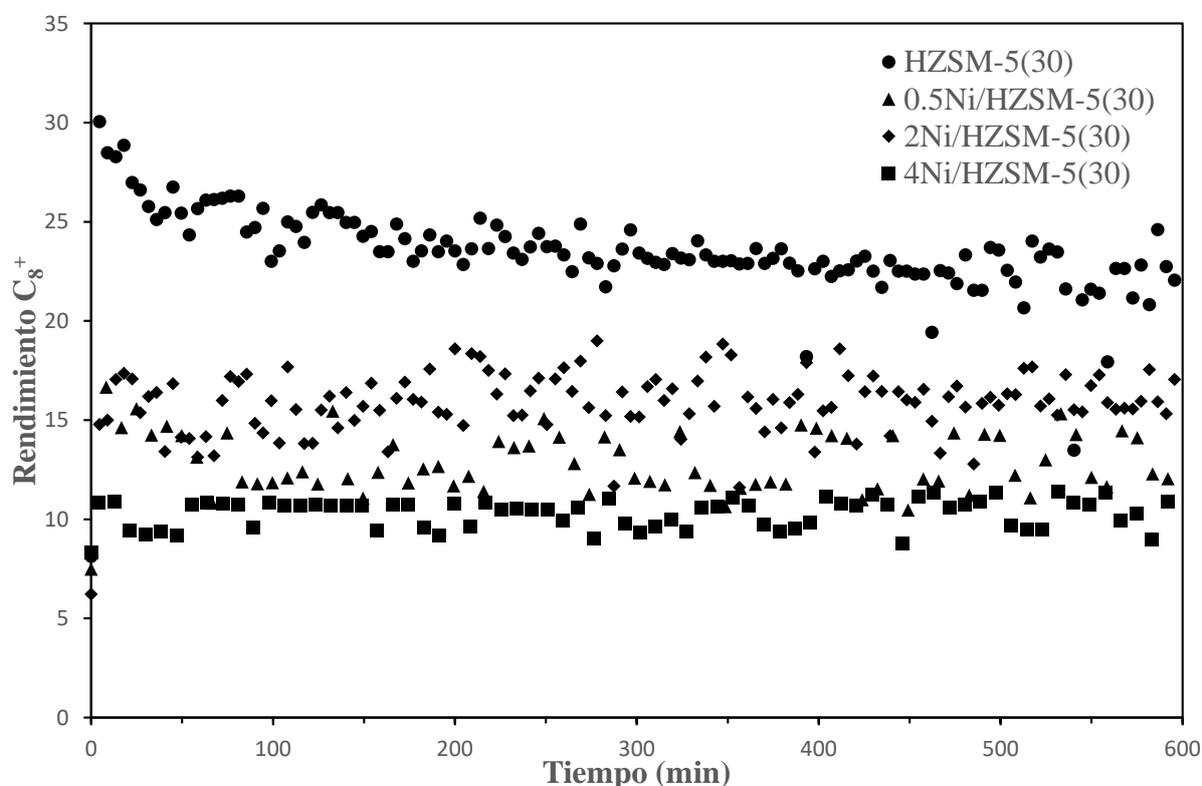


Figura 25. Efecto del contenido de Ni en la zeolita sobre la evolución con el tiempo del rendimiento de los productos  $C_8^+$ .

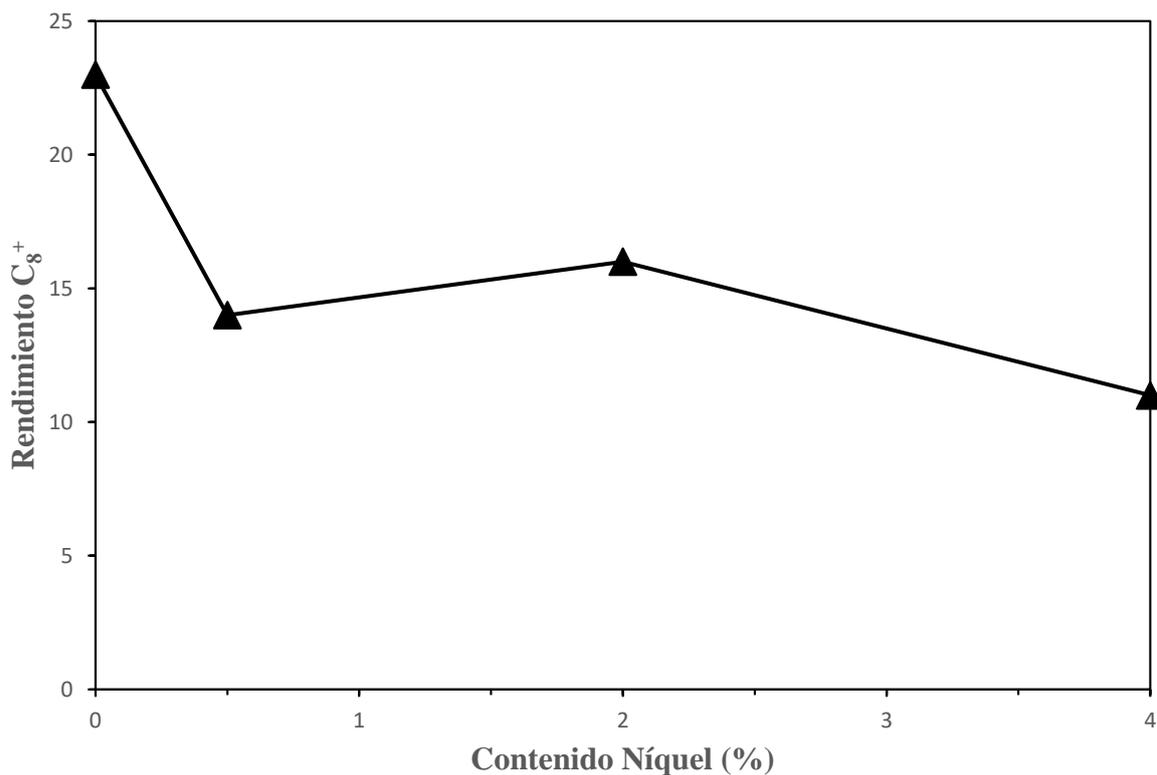


Figura 26. Efecto del contenido de Ni en la zeolita sobre el rendimiento de los productos C<sub>8</sub><sup>+</sup> en condiciones de estabilidad de los catalizadores.

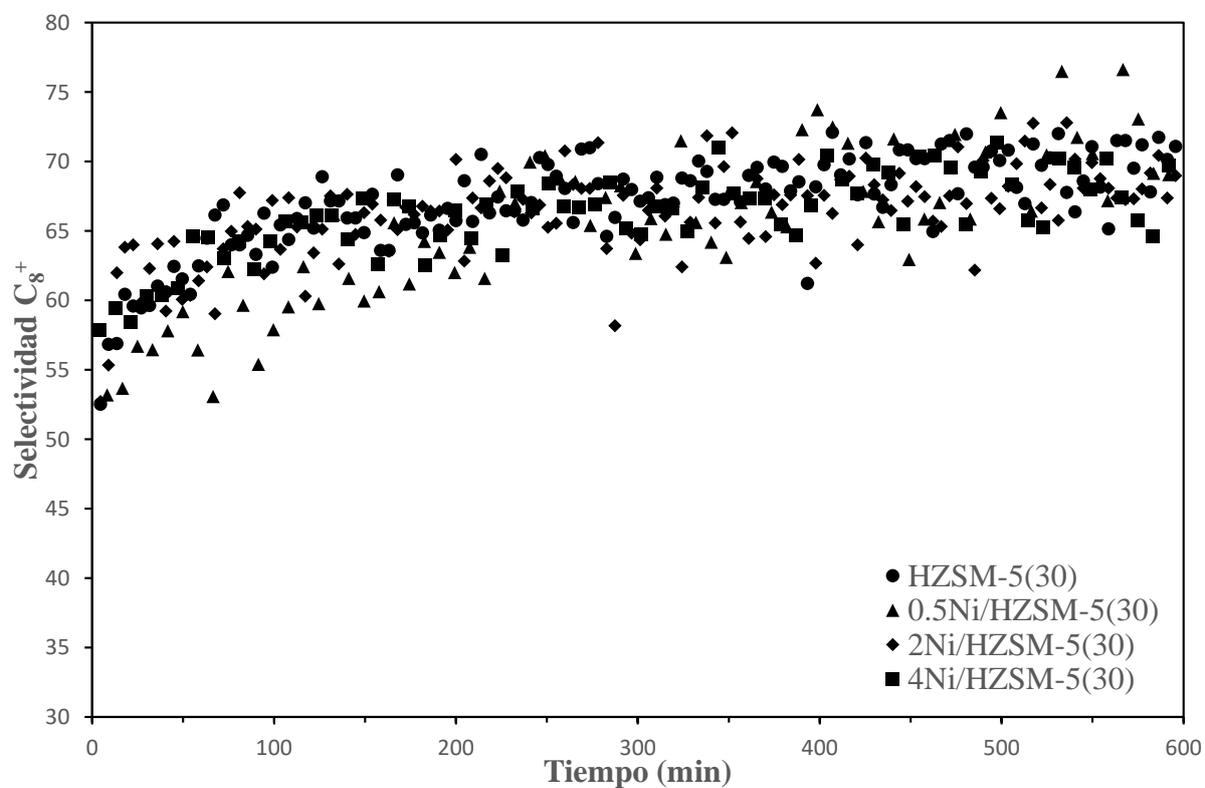


Figura 27. Efecto del contenido de Ni en la zeolita sobre la selectividad de los productos C<sub>8</sub><sup>+</sup>.

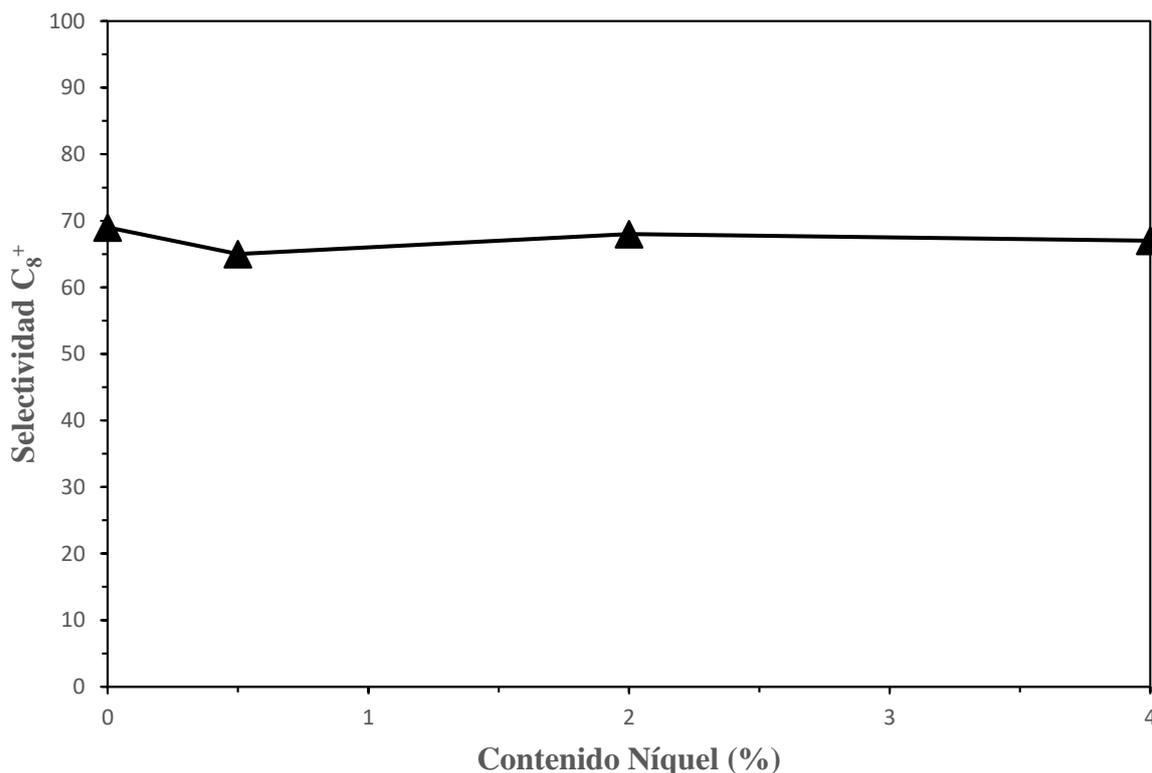


Figura 28. Efecto del contenido de Ni en la zeolita sobre la selectividad de los productos C<sub>8</sub><sup>+</sup>, para los catalizadores con condiciones de estabilidad.

Como se ha comentado anteriormente para el catalizador preparado con zeolita sin modificar, también para los otros catalizadores los productos líquidos corresponden a la fracción gasolina, y son muy pequeños los rendimientos de la fracción diésel. En la Figura 29 se comparan los rendimientos de las fracciones C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> y de las dos fracciones de la gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>). También los resultados corresponden a los catalizadores en estado estable (10 h). Se observa que la incorporación de Ni en la zeolita atenúa la actividad de craqueo, como consecuencia de la pasivación de los centros fuertemente ácidos responsables del craqueo, disminuyendo ligeramente la selectividad de gases C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. El efecto de esta pasivación en el complejo esquema de reacción y el efecto en la difusión de la modificación en la estructura porosa de la zeolita por la incorporación de Ni tienen como consecuencia un máximo en el rendimiento de la fracción ligera de la gasolina (fracción C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>) para el catalizador con un 2 % de Ni en la zeolita, mientras que con el catalizador con un 4 % de Ni se maximiza la fracción C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>, lo que indica que puede adoptarse el contenido de Ni como una variable de control de la selectividad de estas fracciones de la gasolina.

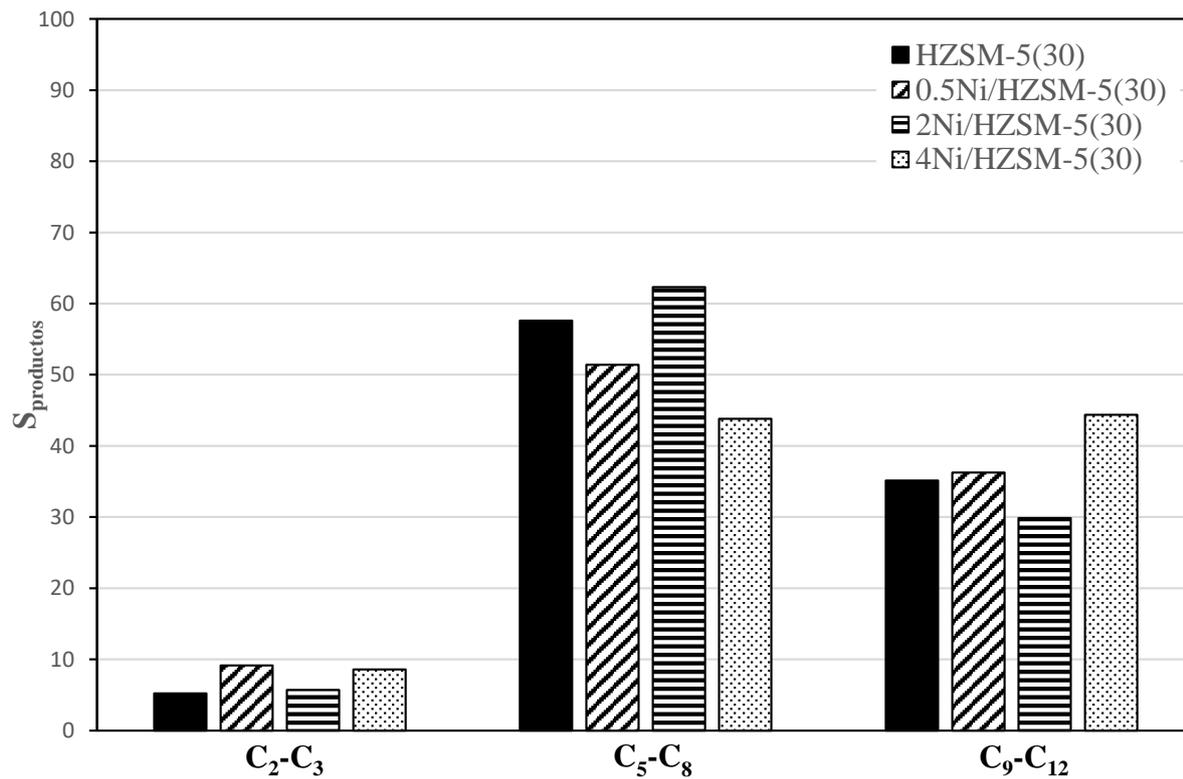


Figura 29. Efecto del contenido de Ni en la zeolita sobre la selectividad de los productos de craqueo (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>), y las fracciones C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> de la gasolina, para los catalizadores en condiciones de operación estable.

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados comentados permiten establecer las siguientes conclusiones:

La incorporación de Ni en la zeolita HZSM-5 con reducida relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (30) tiene un notable efecto sobre la estructura porosa, al bloquear parcialmente los microporos de la zeolita. Además, el aumento del contenido de Ni redundaba en un aumento de la cristalinidad y en una disminución del tamaño de cristal.

Ahora bien, el efecto más notable de la incorporación de Ni y del consiguiente bloqueo de los microporos, es la disminución de la acidez total y la pasivación de centros ácidos fuertes, que puede entenderse como un aumento de la relación Lewis/Brönsted por bloqueo parcial de estos últimos.

El catalizador preparado con la zeolita sin modificar y aglomerada con bohemita ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  al ser calcinada) y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene una estructura porosa jerarquizada, con la presencia de meso y macroporos en la matriz. Este catalizador tiene una notable actividad para la oligomerización de 1-buteno a presión atmosférica, con una estabilidad aceptable, que es atribuible a la estructura porosa que facilita la difusión hacia el exterior de la partícula de los oligómeros, minimizando su condensación a coque y su craqueo a gases.

La temperatura de 275 °C es adecuada para obtener un elevado rendimiento de productos de oligomerización, con elevado rendimiento de gasolina y reducido rendimiento de gases.

La incorporación de Ni en la zeolita atenúa la velocidad de oligomerización de 1-buteno, pero tiene el efecto muy favorable de aumentar la estabilidad del catalizador, que es casi absoluta para un contenido del 4 %. Con el catalizador preparado con este contenido se obtiene un elevado rendimiento de gasolina, siendo mayoritaria la fracción  $\text{C}_9\text{-C}_{12}$ .

## 6. NOMENCLATURA

$C_i, C_8^+$	Compuestos con un número de carbonos igual a $i$ y mayor de 8, respectivamente.
$d_c$	Tamaño medio de cristal, nm
$F_{\text{buteno}}^0, F_{\text{buteno}}$	Caudal molar de buteno a la entrada y a la salida del reactor, respectivamente mol/min
$F_i$	Caudal molar del producto $i$ , mol/min
$K$	Factor de forma adimensional para la DRX
$P, P_0$	Presión parcial y presión de vapor del $N_2$ , respectivamente, bar
$R_i, S_i$	Rendimiento y selectividad del producto $i$ , respectivamente.
$t$	Tiempo, min
$V_{\text{ads}}$	Volumen adsorbido, $cm^3/g$
$X_{\text{buteno}}$	Conversión de 1-buteno

### Abreviaturas

BET	Brunauer, Emmett y Teller
DRX	Difracción de Rayos X
TPD	Desorción a temperatura programada
HZSM-5	Zeolita Socony Mobil – 5 en forma ácida
xNi/HZSM-5(30)	Catalizador de zeolita HZSM-5 con ratio $SiO_2/Al_2O_3$ de 30 y contenido en níquel de $x\%$ en peso

### Símbolos griegos

$\beta$	Anchura a media altura del pico de mayor intensidad en la DRX, rad
$\lambda$	Longitud de onda de los rayos X, nm
$\theta$	Ángulo de Bragg

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Al-Dughaiter, A.S.; de Lasa, H., HZSM-5 Zeolites with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios. Characterization and NH<sub>3</sub> desorption kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2014, 53, 15303-15316.

Bellussi, G.; Mizia, F.; Calemma, V.; Pollesel, P.; Millini, R., Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphta over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, 164, 127-134.

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

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

Conor CTO. In: Ertl, G; Knözinger H.; Weikamp, J.; editors. *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol. 5, Weinheim: VHC Verlagsgesellschaft mbH 1997, p 2380.

Corma, A.; Martínez, C.; Doskocil, E., Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for C<sub>3</sub> and C<sub>5</sub> oligomerization to high-quality liquid fuels. *Journal of Catalysis* 2013, 300, 183-196.

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* 2010, 89, 3365-3372.

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

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 C<sub>4</sub> olefins with acid ZSM-5 zeolites of homogeneous composition. *Applied Catalysis A: General* 2012, 413-414, 62-77.

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

Knifton, J.F.; Sanderson, J.R., Olefin oligomerization via zeolite catalysis. *Catalysis Letters* 1994, 28, 223-230.

Maia, A.J.; Louis, B.; Lam, Y.M.; Pereira, M.M., Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design. *Journal of Catalysis* 2010, 269, 103-109.

Tang, M.; Xu, L.; Fan, M., Effect of Ce on 5 wt% Ni/ZSM-5 catalysts in the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, 39, 15482-15496.

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

Zakaria, Z.Y.; Linnekoski, J.; Amin, N.A.S., Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. *Chemical Engineering Journal* 2012, 207-208, 803-813.

Zhang, X.; Zhong, J.; Wang, J.; Zhang, L.; Gao, J.; Liu, A., Catalytic performance and characterization of Ni-doped HZSM-5 catalysts for selective trimerization of n-butene. *Fuel Processing Technology* 2009, 90, 863-870.