

SÍNTESIS DE SAPO-34 Y SAPO-18 CON PROPIEDADES MEJORADAS PARA LA TRANSFORMACIÓN DE OLEFINAS A PARTIR DE METANOL

SYNTHESIS OF SAPO-34 AND SAPO-18 WITH ENHANCED PROPERTIES FOR THE METHANOL TRANSFORMATION TO OLEFINS

Teresa Álvaro-Muñoz¹, Carlos Márquez-Álvarez¹, Enrique Sastre^{1*}

(1) Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, C/ Marie Curie, 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid - España

*autor de contacto (e-mail: esastre@icp.csic.es)

Recibido: 21/03/2011 - Evaluado: 27/05/2011 - Aceptado: 08/06/2011

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la influencia del empleo de diversos agentes directores de estructura (ADE) en la síntesis de SAPO-34 con el fin de tratar de determinar la posición y naturaleza de los centros activos e influir de esa manera en la actividad y vida útil de los catalizadores. También se ha estudiado la influencia del uso de agentes mesoporógenos (carbones nanométricos, quitosano) en la síntesis de SAPO-34 con el fin de tratar de generar mesoporosidad en los mismos y mejorar de esta forma sus prestaciones catalíticas inhibiendo su desactivación. El catalizador SAPO-34 sintetizado en presencia de TEAOH como SDA ha demostrado tener las mejores propiedades catalíticas en la reacción de MTO en base a su menor tamaño de cristal, mayor superficie externa y mayor acidez. El uso de agentes mesoporógenos, en las condiciones empleadas en este trabajo no mejora sustancialmente las prestaciones de los catalizadores.

ABSTRACT

In this work it has been used different structure directing agents (SDAs) in the synthesis of SAPO-34 trying to modify the location and nature of the acid centres and, so evaluate the influence of this parameter in the lifetime and catalytic performance of the catalysts. In order to try to improve the accessibility of the reagent to the active centres of SAPO-34, it has been also studied the influence of different mesoporous agents – nanometric carbons or chitosan- for generating mesoporosity in the SAPO-34 materials and, in that way, inhibiting their deactivation. Catalyst SAPO-34 synthesized with TEAOH as SDA has demonstrated the best performance in the MTO reaction due to its smaller crystal size, higher surface area and higher acidity. The use of mesoporous additives, under the experimental conditions studied, does not improve the catalytic performance of these materials.

Palabras clave: SAPO-34; obtención de olefinas; agentes directores de estructura; agentes mesoporógenos

Keywords: SAPO-34; transformation to olefins; structure directing agents; mesoporous agent

INTRODUCCIÓN

El proceso MTO permite producir olefinas ligeras partiendo de gas o carbón, por transformación del metanol obtenido a partir de gas de síntesis, constituyendo una ruta interesante para obtener productos de alto valor añadido para la industria petroquímica utilizando fuentes alternativas al petróleo. Entre los catalizadores sólidos ácidos más eficientes para esta reacción se encuentra la zeolita ZSM-5, una zeolita de poro medio que muestra una alta estabilidad, aunque es necesario realizar modificaciones para disminuir su acidez y así eliminar la formación de hidrocarburos aromáticos como subproductos de reacción. En los últimos años se han utilizado silicoaluminofosfatos (SAPO) en este proceso, obteniendo excelentes resultados, en concreto con las estructuras SAPO-34 y SAPO-18 (Chen *et al.*, 1999; Wilson & Barger, 1999; Popova *et al.*, 1998; Liang *et al.*, 1990; Álvaro *et al.*, 2009; Dai *et al.*, 2011; Ye *et al.*, 2011). Este catalizador zeolítico de poro pequeño limita la producción de hidrocarburos aromáticos y es muy selectivo a la formación de olefinas ligeras (se han obtenido selectividades superiores al 80% en el rango de las olefinas C₂-C₄). Sin embargo, el principal inconveniente de estos catalizadores es su rápida desactivación (Chen *et al.*, 2000; Wu & Anthony, 2001; Schulz, 2010), atribuida principalmente a la deposición de productos carbonosos –coque- sobre su superficie, bloqueando el acceso del reactivo a los canales del catalizador y, por tanto a los centros activos localizados en el interior de los mismos.

Con el fin de tratar de mejorar la resistencia de este tipo de catalizadores a la desactivación, en este trabajo se analiza, por una parte, el efecto que tienen diferentes agentes directores de estructura (ADE), utilizados para la síntesis de SAPO-34, en la incorporación del silicio a la red AIPO y, por lo tanto, sobre su acidez y actividad en la reacción MTO y, en otra línea paralela de trabajo, se ha estudiado el uso de aditivos generadores de mesoporosidad –agentes mesoporógenos- como partículas nanométricas de carbón o quitosano (Christensen *et al.*, 2005; Egeblad *et al.*, 2007; Wei & Smirnotis, 2006), en la síntesis de los catalizadores y la influencia de esta mesoporosidad en sus propiedades catalíticas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los catalizadores con estructura SAPO-34 se obtuvieron por síntesis hidrotermal mediante el siguiente procedimiento general: en primer lugar, se diluye la fuente de fósforo (ácido fosfórico, H₃PO₄ 85%, Riedel de Haën) en agua y sobre esta disolución se añade poco a poco la fuente de aluminio (pseudoboehmita –SASOL, 77,9 %- o hidróxido de aluminio hidratado –Sigma Aldrich-); la mezcla resultante se agita durante dos horas; a continuación, se añade la fuente de silicio (aerosil 200 –Degussa- o ludox –SM 30, Aldrich-) y seguidamente se añade lentamente la cantidad de agente director de estructura (ADE) correspondiente; se mantiene la agitación durante cuatro horas más para obtener un gel completamente uniforme (pH en torno a 7) y se introduce en autoclaves con funda de teflón de una capacidad de 40 cm³, donde, en estático se mantienen a una temperatura determinada durante un tiempo adecuado para obtener el sólido final que es filtrado, lavado abundantemente con agua y secado a 60 °C durante 12 horas. Los agentes directores de estructura empleados en la síntesis han sido: metil amina (MA, disolución acuosa al 40 %, Aldrich), dietil amina (DEA, 99%, Alfa), dipropil amina (DPR, 99% Aldrich), trietilamina (TEA, 99%, Aldrich) e hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH, disolución acuosa al 35 %, Sigma Aldrich).

En el caso de emplear agentes mesoporógenos, el procedimiento de síntesis es similar, adicionándose el compuesto generador de mesoporosidad al gel de síntesis antes de ser sometido al tratamiento hidrotérmico. En estos experimentos se han empleado microesferas de carbón (Cabot Corporation, BP2000, de 12 nm de tamaño de partícula promedio), tanto sin tratar como pre-tratado con ácido nítrico (Dubois *et al.*, 2002) y el polisacárido quitosano (Aldrich, peso molecular medio, desacetilado 75-85%).

En la Tabla 1 se detallan las composiciones de los geles de síntesis y las condiciones de temperatura y tiempo empleadas en cada caso, para los distintos materiales.

Los materiales así preparados, se calcinaron a 823 K durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno (flujo de 100 mL/min) y 6 horas más en aire (flujo de 100 mL/min) para eliminar completamente los agentes directores de estructura y, en su caso, los agentes mesoporógenos.

Las muestras, tanto las obtenidas por síntesis como tras ser calcinadas, se caracterizaron por diversas técnicas experimentales. Se realizaron ensayos de difracción de rayos X (DRX) en polvo empleando radiación $K\alpha$ de Cu utilizando un difractómetro Philipps X'PERT. El estudio de las propiedades texturales se realizó mediante la obtención de isothermas adsorción/desorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics ASAP 2000 (previamente al análisis las muestras fueron desgasificadas a 623K y en vacío al menos 20 horas). Los análisis termogravimétricos (TGA) de las muestras se llevaron a cabo en un equipo Perkin Elmer TGA7 bajo flujo de aire y a una velocidad de calentamiento de 20K/min. La morfología y tamaño de los cristales fueron analizados por microscopía electrónica de barrido utilizando microscopios JEOL JSM 6400 o Philips XL30. Se realizaron ensayos de caracterización por espectroscopía FTIR en un espectrómetro Bruker FTIR 66 equipado con un criodetector MCT, utilizando una resolución de 2 cm^{-1} . Las muestras, preparadas en forma de pastillas autosoportadas, se introdujeron en una celda de cuarzo que permite llevar a cabo tratamientos térmicos en vacío. Las muestras fueron activadas en vacío aumentando la temperatura lentamente desde 393 a 823 K en dicha celda. A continuación se llevó a cabo la adsorción de CO a 77 K en la muestra activada, introduciendo dosis sucesivas a presiones crecientes y, seguidamente, reduciendo la presión de CO de forma progresiva, para obtener una secuencia de espectros de IR con diferentes dosis de CO.

Tabla 1: Síntesis de SAPO-34 con aditivos mesoporógenos

Muestra	Composición del gel de síntesis (molar)	Aditivo	C/SiO ₂ (molar)	T (K)	t (h)
S-1	1Al ₂ O ₃ :0.8P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :50H ₂ O:1TEA	-	-	473	120
S-2	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :30H ₂ O:1TEAOH	-	-	423	120
S-3	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :40H ₂ O:1TEAOH:0.6MA	-	-	443	48
S-4	1Al ₂ O ₃ :0.8P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :50H ₂ O:2DEA	-	-	473	120
S-5	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :20H ₂ O:2DPR	-	-	473	120
S-6	1Al ₂ O ₃ :0.8P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :50H ₂ O:1TEA	C BP2000	4,5	473	120
S-7	1Al ₂ O ₃ :0.8P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :50H ₂ O:1TEA	C BP2000	6,5	473	120
S-8	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :30H ₂ O:1TEAOH	C BP2000	4,5	423	120
S-9	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :30H ₂ O:1TEAOH	C BP2000	6,5	423	120
S-10	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :30H ₂ O:1TEAOH	C BP2000	7,6	423	120
S-11	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :40H ₂ O:1TEAOH:0.6MA	C BP2000	4,5	443	48
S-12	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :40H ₂ O:1TEAOH:0.6MA	C BP2000	6,5	443	48
S-13	1Al ₂ O ₃ :0.8P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :50H ₂ O:2DEA	C BP2000	4,5	473	120
S-14	1Al ₂ O ₃ :0.8P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :50H ₂ O:2DEA	C BP2000	6,5	473	120
S-15	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :30H ₂ O:1TEAOH	C modificado	4,5	423	120
S-16	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :30H ₂ O:1TEAOH	C modificado	7,6	423	120
S-17	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :30H ₂ O:1TEAOH	Quitosano	1,2*	423	120

* Porcentaje en peso de quitosano en el gel

Los ensayos de actividad catalítica de los materiales obtenidos se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo (Microactivity PiD Eng&Tech), a presión atmosférica y a una temperatura de 723 K, usando 0,5 g de catalizador compactado y tamizado en partículas de 0,84-0,54 mm. En experimentos previos con tamaños de partícula menores, se comprobó que con el tamaño empleado no hay control por difusión. Se utilizó nitrógeno como gas portador con un flujo de 83,0 ml/min y se alimentó 0,150 ml/min de metanol (grado síntesis, Panreac), manteniendo una relación molar N₂/metanol de 1. Los productos de reacción fueron analizados en línea, en un cromatógrafo de gases Varian CP3380 provisto de dos detectores (FID y TCD), realizando análisis a distintos intervalos de tiempo. Para la separación de los distintos productos de reacción se utilizaron una columna capilar Petrocol DH50.2 y una columna empaquetada Porapack Q (80-100 mesh).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los casos, tras optimizar las condiciones de síntesis para los distintos ADE, se obtuvieron fases puras de SAPO-34 como se pudo verificar por difracción de rayos X (Figura 1).

Todas las muestras presentan los picos de difracción característicos a la estructura chabacita (CHA) propia del SAPO-34. Cabe destacar que la muestra sintetizada con TEOH (S-2) presenta picos más anchos y menos definidos, lo que se debe a su mucho menor tamaño de cristal, como se determina a partir de los análisis por SEM, en los que se observa que todas las muestras presentan tamaños de cristal (de forma cúbica) superiores a las 7 µm, mientras que en el caso de la muestra S-2, los cristales tienen tamaños inferiores a 1 µm.

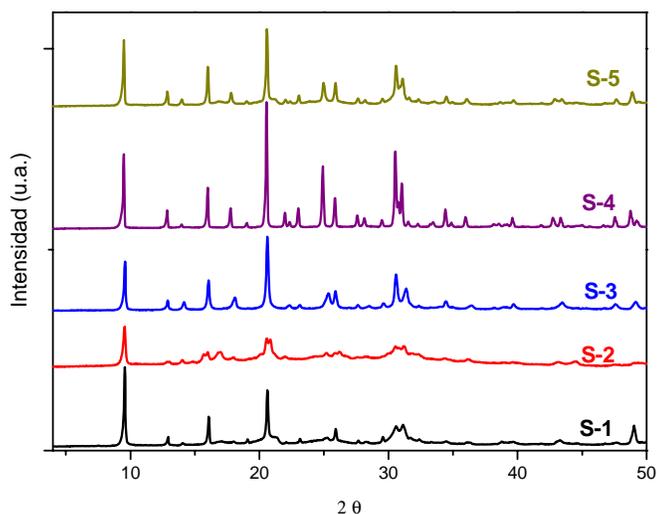


Fig. 1: Difractogramas de rayos X de las muestras preparadas con distintos ADE.

Los datos del análisis textural, obtenidos a partir de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de estas muestras, calcinadas, se presentan en la Tabla 2.

Teniendo en cuenta todas las limitaciones derivadas del uso de esta técnica al análisis de sólidos microporosos, se puede observar que la muestra S-2, que tiene un menor tamaño de cristal, presenta un volumen de poro y un área superficial algo mayor que el resto de las muestras. Además, el mayor volumen de poro es debido a un aumento de su meso/macroporosidad, lo que podría atribuirse al volumen intercrystalino debido al menor tamaño de partícula.

Tabla 2: Propiedades texturales de las muestras sintetizadas con diferentes ADE

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	
		Micro	Total
S-1	569	0,22	0,28
S-2	652	0,26	0,45
S-3	583	0,21	0,29
S-4	555	0,21	0,24
S-5	540	0,21	0,24

Asimismo, cuando se emplean los agentes mesoporógenos en la síntesis de los materiales, se obtienen en todos los casos fases puras de SAPO-34 con estructura CHA, que se mantiene siempre tras la calcinación del material para eliminar el ADE y el agente mesoporógeno, como se verifica por DRX y SEM (Figuras 2 y 3).

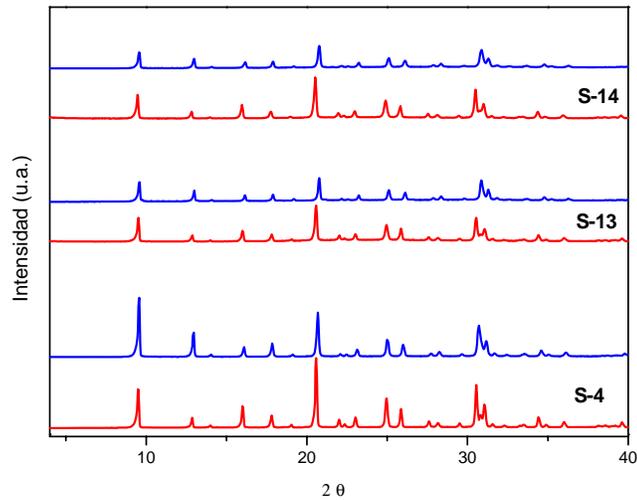


Fig. 2: Difractogramas de rayos X de las muestras preparadas con DEA, con y sin carbón, originales (línea roja) y calcinadas (línea azul).

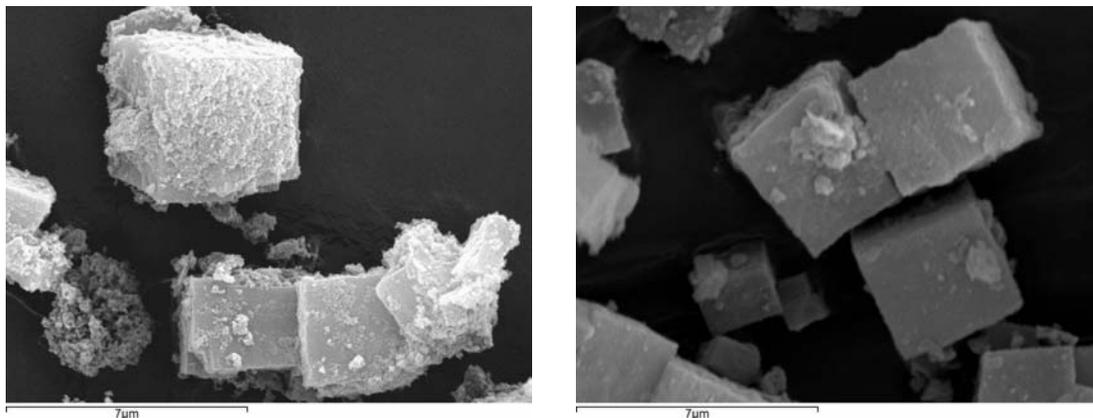


Fig. 3: Micrografías de SEM de la muestra S-12 original (a) y tras calcinación (b).

En este caso, además, mediante análisis termogravimétrico se observó una buena correlación entre la cantidad de agente mesoporógeno añadido al gel de síntesis y el presente en la muestra cristalina obtenida (Figura 4).

En cuanto a las propiedades texturales de las muestras sintetizadas con la adición del carbón nanométrico o quitosano, a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno, se comprueba cómo en todos los casos aumenta la mesoporosidad, aunque de diferente forma dependiendo del mesoporógeno empleado.

En el caso de las muestras tratadas con mayor cantidad de carbón, tanto original como modificado por tratamiento con ácido nítrico, se observa un aumento del volumen de poro superior al 10 %, aunque con una disminución apreciable en la superficie específica calculada según el método BET, que como ya se ha comentado antes tiene ciertas limitaciones para la caracterización de sólidos microporosos. En cualquier caso, y de forma general para todas las muestras preparadas con aditivos mesoporógenos, se observa un aumento en el volumen de poro correspondiente a los meso y macroporos, probablemente debido a la generación de meso y macroporos tras la calcinación de las muestras así preparadas, tal y como se ha descrito previamente en la literatura (Christensen *et al.*, 2005; Egeblad *et al.*, 2007; Wei & Smirniotis, 2006; Holm *et al.*, 2011; Vennestrøm *et al.*, 2011).

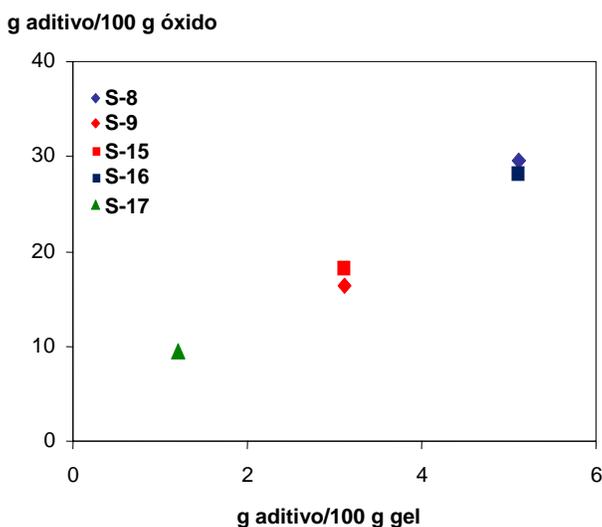


Fig. 4: Correlación entre el mesoporógeno en el gel de síntesis y en la muestra original antes de calcinar.

Tabla 2: Propiedades texturales de las muestras sintetizadas con TEOH y diferentes aditivos generadores de mesoporosidad

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poro(cm^3/g)	V_{micro}/V_{total}
S-2	652	0,45	0,58
S-8	522	0,49	0,41
S-9	384	0,38	0,37
S-10	501	0,50	0,38
S-15	458	0,37	0,46
S-16	506	0,51	0,37
S-17	456	0,43	0,42

Los espectros FTIR de las muestras sintetizadas con distintos ADE, activadas en vacío a 723 K (Figura 5) presentan diferencias notables en la población de los distintos grupos hidroxilo. En todos ellos se pueden

apreciar dos bandas ν_{OH} intensas con máximos a 3630 y 3600 cm^{-1} , frecuencia característica de los centros Brønsted Si-OH-Al en SAPO-34 (Smith *et al.*, 1996). Los desplazamientos de las bandas debidos a la adsorción de CO, a 77 K, revelan la presencia de una tercera componente a 3610 cm^{-1} , de mayor fuerza ácida ($\Delta\nu = 320 \text{ cm}^{-1}$), que corresponde a los grupos OH en los bordes de las islas de silicio. La muestra S-1 posee el contenido más alto de estos centros ácidos, mientras que la muestra S-2 presenta la menor cantidad. Sin embargo, la presencia, de la banda a 3747 cm^{-1} debido a grupos silanol sugiere que la muestra S-2 presenta grandes islas de silicio. Estos resultados sugieren que esta muestra presenta menor cantidad de centros ácidos pero con una fuerza promedio mayor.

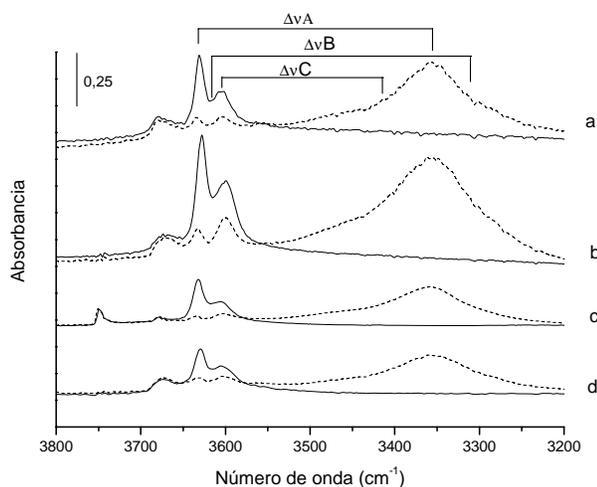


Fig. 5: Espectros FTIR normalizados de las muestras calcinadas (a) S-3 (TEAOH y MA), (b) S-1 (TEA), (c) S-2 (TEAOH) y (d) S-5 (DPR), desgasificadas a 723 K (líneas sólidas) y n contacto con 0,25 mbar de CO (líneas de puntos). Los espectros se registraron a 77 K.

Actividad Catalítica

Las diferentes muestras preparadas han sido estudiadas en la reacción de transformación de metanol a olefinas, de acuerdo al procedimiento experimental descrito previamente. La Figura 6 presenta los resultados obtenidos para las muestras S-1 a S-5, preparadas con diferentes ADE. Se puede observar que en los primeros momentos de la reacción (5 min, Figura 6 A), todas las muestras presentan una conversión prácticamente total del metanol y una alta selectividad a olefinas de cadena corta (C2 a C4, especialmente etileno y propileno), excepto la muestra S-1 sintetizada con TEA como agente director de estructura, que presenta una relativamente alta selectividad a dimetiléter (DME), producto primario de reacción, que se obtiene por deshidratación del metanol sobre centros activos de baja fuerza ácida. El DME tras una segunda deshidratación da lugar al etileno y propileno que, a su vez, sobre centros con acidez fuerte son capaces de transformarse en productos de mayor peso molecular y aromáticos, aunque, como se ve en la Figura, en el caso del SAPO-34, con centros de acidez moderada, la reacción es muy selectiva a las olefinas de cadena corta y no produce apenas aromáticos.

Tras 1 hora de reacción (Figura 6 B) se observa que la conversión de metanol disminuye apreciablemente para todos los catalizadores excepto el S-2, que mantiene una conversión relativamente alta (superior al 80%); aunque lo que es más destacable, es la nula selectividad de los catalizadores S-1, S-3 y S-5 a olefinas ligeras, mientras que el catalizador S2 mantiene tras ese tiempo de reacción una selectividad a etileno/propileno cercana al 50 %. La diferencia fundamental entre estos catalizadores, como ya se ha comentado, es el tamaño de cristal, siendo el S-2 el que presenta un mucho menor tamaño (menos de 1 μm frente a más de 7 μm para los demás). Este menor tamaño de cristal puede hacer que, al tener mayor superficie externa, la desactivación por deposición de coque sea menos importante en el caso de este catalizador. Todo esto está de acuerdo a lo

previamente observado por Chen *et al.* (1999). En cualquier caso, es evidente que el empleo de diferentes agentes directores de estructura modifica la naturaleza de los centros activos, como parece deducirse de las medidas de FTIR, lo que afecta de forma notable a sus propiedades catalíticas.

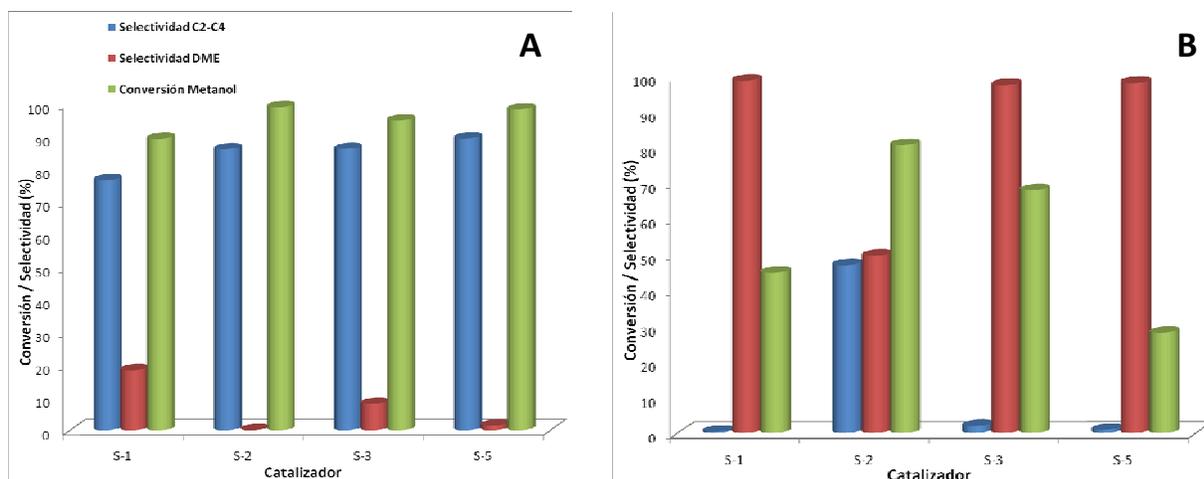


Fig. 6: Actividad y selectividad a olefinas ligeras y a dimetiléter de los catalizadores preparados con distintos ADE a distintos tiempos de reacción: 5 minutos (A) y 1 hora (B). *Condiciones de reacción:* $T = 723\text{ K}$; $0,5\text{ g cat.}$; $WHSV = 14,22\text{ h}^{-1}$.

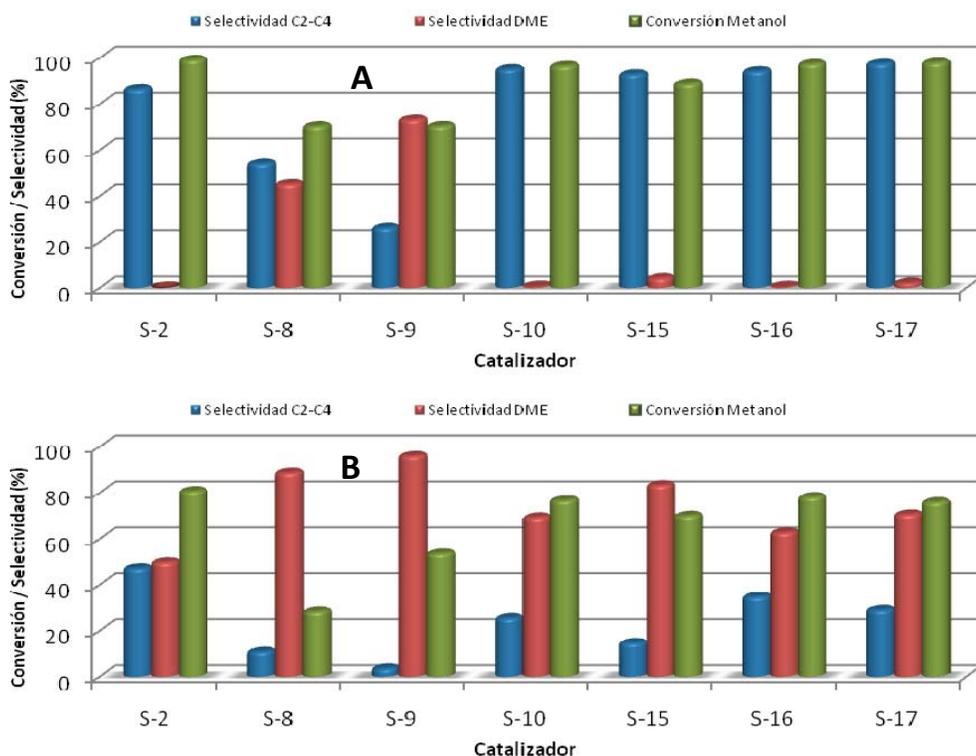


Fig. 7: Actividad y selectividad a olefinas ligeras y a dimetiléter de los catalizadores preparados con TEAOH y con distintos agentes inductores de mesoporosidad, a distintos tiempos de reacción: 5 minutos (A) y 1 hora (B). *Condiciones de reacción:* $T = 723\text{ K}$; $0,5\text{ g cat.}$; $WHSV = 14,22\text{ h}^{-1}$.

En este sentido, es conveniente un trabajo complementario de caracterización por resonancia magnética nuclear de Si para confirmar esta hipótesis.

Para intentar confirmar la influencia de la accesibilidad sobre la actividad y selectividad de la reacción, se ha tratado de mejorar este parámetro introduciendo los aditivos generadores de mesoporosidad de la forma que ya se ha discutido.

La Figura 7 muestra la actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados empleando TEOH como ADE (S-2) y distintas cantidades de carbón nanométrico tanto original (S-8, S-9 y S-10), como tratado con ácido nítrico (S-15 y S-16) o quitosano (S-17).

A tiempos cortos de reacción, al igual que se observaba con las muestras preparadas sin agentes mesoporógenos, casi todas las muestras –excepto las dos preparadas con la menor cantidad de carbón sin modificar– son activas y convierten prácticamente el 100 % del metanol, con una muy elevada selectividad a olefinas C₂-C₄. Tras 1 hora de reacción, las muestras sintetizadas con la mayor cantidad de carbón, tanto modificado como original, y la muestra con quitosano mantienen conversiones y selectividades cercanas a las de la muestra original obtenida únicamente con TEOH, aunque ligeramente inferiores en todos los casos. Una posible explicación, aportada por análisis preliminares mediante microscopía electrónica de transmisión, sería que la porosidad adicional, generada por los aditivos añadidos en la síntesis, fuera principalmente interna y no aumentase la accesibilidad del metanol a los centros activos. Otra explicación complementaria podría estar relacionada con la disminución de la superficie específica observada para estos catalizadores (Tabla 2) que podría provocar una disminución en su conversión.

CONCLUSIONES

Mediante el empleo de diferentes agentes directores de estructura, es posible modificar las propiedades catalíticas de materiales tipo SAPO-34, empleados en la reacción de transformación de metanol a olefinas ligeras. El material preparado con hidróxido de tetraetilamonio (TEOH) es el que ha presentado mejores propiedades de actividad, selectividad y vida media. No sólo la acidez sino también otras propiedades de los catalizadores como el tamaño de partícula o la accesibilidad a los centros ácidos se pueden modular mediante el uso de estos ADE, mejorando así su rendimiento como catalizadores.

Se pueden usar aditivos para incrementar la mesoporosidad de las muestras, con el fin de mejorar la accesibilidad del reactivo y tratar de evitar la rápida desactivación del catalizador. Sin embargo, la mesoporosidad generada en las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo no mejoran sustancialmente las prestaciones catalíticas del material original. Esto puede ser debido a que la mesoporosidad generada sea principalmente intercrystalina y no haya conexión de los mesoporos generados con la superficie externa de la partícula, lo que, de alguna forma evita esa mayor accesibilidad del reactivo y no alarga la vida media del catalizador.

AGRADECIMIENTOS

T. Álvaro agradece al CSIC la concesión de una beca JAE predoctoral. Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proyecto MAT2009-13569).

REFERENCIAS

1. Álvaro, T., Cocina, D., Grande-Casas, M., Onida, B., Márquez-Álvarez, C. & Sastre, E. (2009). Influencia del agente director de estructura sobre el comportamiento catalítico de SAPO-34 en el proceso MTO, en "Nuevas Fronteras de la Catálisis", pp. 53-55, Ciudad Real, España. ISBN: 978-84-692-3159-3.

2. Chen, D., Moljord, K., Fuglerud, T. & Holmen, A. (1999). The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction. *Microporous and Mesoporous Materials: 29*, 191-203.
3. Chen, D., Rebo, H.P., Grønvold, A., Moljord, K. & Holmen, A. (2000). Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: kinetic modeling of coke formation. *Microporous and Mesoporous Materials: 35-36*, 121-135.
4. Christensen, C.H., Schmidt, I., Carlsson, A., Johansen, K. & Herbst, K. (2005). Crystals in crystals-nanocrystals within mesoporous zeolite single crystals. *Journal of the American Chemical Society: 127(22)*, 8098-8102
5. Dai, W., Wang, X., Wu, G., Guan, N., Hunger, M. & Li, L. (2011). Methanol-to-Olefin conversion on silicoaluminophosphate catalysts: effect of Brønsted acid sites and framework structures. *ACS Catalysis: 1*, 292-299.
6. Dubois, V., Dal, Y. & Jannes, G. (2002). Active carbon surface oxidation to optimize the support functionality and metallic dispersion of a Pd/C catalyst. *Studies in Surface Science and Catalysis: 143*, 993-1002.
7. Egeblad, K., Kustova, M., Klitgaard, S.K., Zhu, K. & Christensen, C.H. (2007). Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media. *Microporous and Mesoporous Materials: 101*, 214-223.
8. Holm, M.S., Taarning, E., Egeblad, K. & Christensen, C.H. (2011). Catalysis with hierarchical zeolites. *Catalysis Today: 168*, 3-16.
9. Liang, J., Li, H.-Y., Zhao, S-Q., Guo, W.-G., Wang R.-H. & Ying, M.-L. (1990). Characteristics and performance of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion. *Applied Catalysis: 64*, 31-40.
10. Popova, M., Minchev, C. & Kanazirev, V. (1998). Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium. *Applied Catalysis A, General: 169*, 227-235.
11. Schulz, H. (2010). "Coking" of zeolites during methanol conversion: basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG- processes. *Catalysis Today: 154*, 183-194
12. Smith, L., Cheetham, A.K., Marchese, L., Thomas, J.M., Wright, P.A., Chen, J. & Gianotti, E. (1996). A quantitative description of the active sites in the dehydrated acid catalyst HSAPO-34 for the conversion of methanol to olefins. *Catalysis Letters: 41*, 13-16.
13. Vennestrøm, P.N.R., Grill, M., Kustova, M., Egeblad, K., Lundegaard, L.F., Joensen, F., *et al.* (2011). Hierarchical ZSM-5 prepared by guanidinium base treatment: Understanding microstructural characteristics and impact on MTG and NH₃-SCR catalytic reactions. *Catalysis Today: 168*, 71-79.
14. Wei, X. & Smirniotis, P.G. (2006). Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles. *Microporous and Mesoporous Materials: 89*, 170-178
15. Wilson, S. & Barger, P. (1999). The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials: 29*, 117-126.
16. Wu, X. & Anthony, R.G. (2001). Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34. *Applied Catalysis, A: General: 218*, 241-250.
17. Ye, L., Cao, F., Ying, W., Fang, D. & Sun, Q. (2011). Effect of different TEOH/DEA combinations on SAPO-34's synthesis and catalytic performance. *Journal of Porous Materials: 18*, 225-232.