



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PROCESO CATALÍTICO DE
TRANSFORMACIÓN DE DIMETIL ÉTER EN
OLEFINAS (DTO)**

TESIS DOCTORAL

Paula Pérez Uriarte

Junio, 2015



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**PROCESO CATALÍTICO DE
TRANSFORMACIÓN DE DIMETIL ÉTER EN
OLEFINAS (DTO)**

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química

presenta

Doña Paula Pérez Uriarte

Leioa, Junio, 2015

AGRADECIMIENTOS

Al terminar esta Tesis no puedo evitar mirar atrás y acordarme de todas aquellas personas que me han ayudado y apoyado a lo largo de estos cuatro años. En primer lugar he de agradecer a mis Directores, Dr. Andrés T. Aguayo y Dr. Javier Bilbao, ya que sin ellos esto no hubiera sido posible. No sé como expresar mi gratitud por toda vuestra ayuda prestada, vuestras enseñanzas me han hecho ver y vivir la vida de una manera muy diferente.

Nunca podré olvidar la ayuda y generosidad de la Dra. Ainara Ateka, las dos sabemos que esta amistad no termina aquí, y del Dr. Álvaro Ibarra, no cambies nunca, tu actitud es tu mejor virtud. Ambos sabéis que tenemos que recuperar esas tardes en Somera. Por supuesto no me olvido de la Dra. Mónica Gamero, tu apoyo me ha hecho ser más fuerte en los momentos difíciles, y la Dra. Beatriz Valle y el Dr. Jorge Vicente (Koke), quienes con una palabra em sacan una sonrisa.

No puedo mencionar a todos en estas líneas (María, Caro, Lide, Idoia, Aitor's, Itsaso, Rober, Mikel, Aingeru, Jon,...), porque si no tendría unos agradecimientos más largos que los de la tesis de la Dra. Eva Epelde, así que solo os daré las gracias, cada uno a su manera a puesto su granito de arena en esta tesis.

Gracias a “mis chicos de los jueves”, bien sabéis como me reconfortan y ayudan nuestras largas conversaciones, y a mi cuadrilla por su apoyo en todo momento.

Y, obviamente, gracias a ti Borja, en estos laboratorios nos conocimos y a partir de aquí encaminamos nuestra vida hacia un futuro juntos. Gracias por tu paciencia y tus ánimos en los duros momentos, y gracias por tu sonrisa y tu apoyo incondicional, no tengo palabras para expresar lo feliz que soy a tu lado. Gracias.

Por último, quiero terminar estas líneas agradeciéndoles a mis padres y a mi hermano; ellos, junto a Borja, son lo mejor de esta vida, solo puedo decir GRACIAS POR TODO.

Paula Pérez Uriarte

Leioa, Junio 2015

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2010-19188 y Beca Predoctoral BES-2011-046266)

ÍNDICE

OBJETIVOS.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIGERAS.....	7
1.1.1. Tecnologías convencionales.....	9
1.1.1.1. Craqueo con vapor.....	9
1.1.1.2. Craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC).....	9
1.1.1.3. Deshidrogenación de parafinas.....	10
1.1.1.4. Interconversión de olefinas.....	11
1.1.1.5. Craqueo catalítico de parafinas.....	12
1.1.1.6. Olefinas desde metano.....	12
1.1.2. Tecnologías en desarrollo y sostenibles.....	13
1.1.2.1. Olefinas desde biomasa.....	13
1.1.2.2. Olefinas desde residuos.....	16
1.2. LOS PROCESOS MTO Y MTP.....	18
1.2.1. Procesos industriales.....	19
1.2.1.1. Desarrollo inicial.....	19
1.2.1.2. Desarrollo en China.....	20
1.2.1.3. Intensificación a propileno (MTP).....	21
1.2.2. Catalizadores.....	23
1.3. EL DME COMO MATERIA PRIMA.....	26
1.3.1. Características e interés.....	26
1.3.1.1. Propiedades.....	26
1.3.1.2. Combustible.....	28
1.3.1.3. Fuente de H ₂	30
1.3.2. Síntesis de DME.....	32
1.3.2.1. Proceso convencional de dos etapas.....	32

1.3.2.2. Síntesis en una etapa	32
1.3.2.3. Incorporación de CO ₂ en la alimentación.....	35
1.4. FUNDAMENTOS DE LA TRANSFORMACIÓN DE DME EN OLEFINAS.....	39
1.4.1. Etapas del mecanismo de reacción	40
1.4.1.1. Formación y reactividad de los iones metoxi.....	40
1.4.1.2. Reacciones secundarias de conversión de olefinas.....	42
1.4.2. Mecanismo de pool de hidrocarburos.....	44
1.4.3. Diferencias entre los procesos DTO y MTO	48
1.4.3.1. Mecanismo de reacción	49
1.4.3.2. Contenido de agua en el medio.....	50
2. EXPERIMENTAL	55
2.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	55
2.1.1. Síntesis de la fase activa	55
2.1.1.1. Silicoaluminofosfatos (SAPO-n).....	55
2.1.1.2. Zeolita HZSM-5.....	57
2.1.2. Síntesis del catalizador final.....	58
2.1.2.1. Aglomerantes.....	58
2.1.2.2. Etapas de síntesis.....	60
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	62
2.2.1. Propiedades físicas: estructura porosa.....	62
2.2.2. Composición química.....	63
2.2.3. Propiedades estructurales	64
2.2.4. Propiedades mecánicas	64
2.2.5. Propiedades ácidas.....	64
2.2.5.1. Acidez total y distribución de fuerza ácida	64
2.2.5.2. Naturaleza de los centros ácidos.....	68

2.3. EQUIPO DE REACCIÓN.....	69
2.4. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.....	72
2.4.1. Análisis en línea.....	72
2.4.2. Identificación de productos	75
2.4.2.1. Volátiles en el micro-GC.....	75
2.4.2.2. Productos líquidos.....	79
2.4.2.3. Coque.....	83
3. EFECTO DE LA FUNCIÓN ÁCIDA Y DEL AGLOMERANTE EN LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES.....	87
3.1. PROPIEDADES FÍSICAS.....	87
3.1.1. Estructura porosa.....	87
3.1.2. Propiedades mecánicas.....	93
3.2. PROPIEDADES QUÍMICAS Y ESTRUCTURALES.....	94
3.2.1. Composición de la zeolita modificada.....	94
3.2.2. Propiedades estructurales	94
3.3. ACIDEZ.....	96
3.3.1. Acidez total y distribución de fuerza ácida	96
3.3.1.1. Aglomerantes.....	96
3.3.1.2. Catalizadores SAPO-n.....	98
3.3.1.3. Catalizadores de zeolita HZSM-5.....	100
3.3.2. Naturaleza de los centros ácidos	106
4. ACONDICIONAMIENTO Y DISCRIMINACIÓN DE CATALIZADORES.....	113
4.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES	113
4.1.1. Craqueo térmico del DME y condiciones de reacción	114
4.1.2. Productos e índices de reacción	116
4.1.3. Activación del catalizador.....	118

4.2. CATALIZADORES DE SAPO-n	125
4.2.1. Comportamiento cinético a tiempo cero	125
4.2.2. Estabilidad.....	130
4.3. CATALIZADORES DE ZEOLITA HZSM-5.....	134
4.3.1. Estudio de la relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	134
4.3.1.1. <i>Comportamiento cinético a tiempo cero</i>	134
4.3.1.2. <i>Estabilidad</i>	138
4.3.2. Efecto del aglomerante	140
4.3.2.1. <i>Comportamiento cinético a tiempo cero</i>	141
4.3.2.2. <i>Estabilidad</i>	143
4.3.3. Incorporación de P y K en la zeolita	145
4.3.3.1. <i>Comportamiento cinético a tiempo cero</i>	146
4.3.3.2. <i>Estabilidad</i>	149
5. ESTUDIO PARAMÉTRICO.....	155
5.1. CONDICIONES DE REACCIÓN.....	155
5.1.1. Temperatura.....	155
5.1.2. Tiempo espacial.....	159
5.1.3. Condiciones para la obtención de olefinas	162
5.2. DILUCIÓN DE LA ALIMENTACIÓN.....	164
5.2.1. Dilución con helio	164
5.2.2. Co-alimentación de metanol	167
5.2.3. Co-alimentación de agua.....	171
5.3. COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE METANOL Y DME	175

6. DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR CZ-280/BOEHMITA.....	183
6.1. CONTENIDO Y COMBUSTIÓN DEL COQUE	183
6.1.1. Contenido de coque	184
6.1.2. Identificación de las fracciones del coque.....	186
6.2. DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR...192	
6.2.1. Propiedades físicas.....	192
6.2.2. Acidez	195
6.3. COMPORTAMIENTO EN CICLOS DE REACCIÓN-REGENERACIÓN	197
7. MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DTO	205
7.1. MODELADO CINÉTICO A TIEMPO CERO.....	206
7.1.1. Antecedentes bibliográficos del proceso MTO	206
7.1.2. Metodología de análisis de datos	209
7.1.2.1. Ecuaciones de conservación de materia y velocidad de reacción.....	210
7.1.2.2. Cálculo de los parámetros cinéticos.....	210
7.1.2.3. Programas de cálculo.....	212
7.1.2.4. Significación y discriminación de modelos	215
7.1.3. Modelos cinéticos propuestos.....	217
7.1.4. Parámetros cinéticos y discriminación de modelos.....	220
7.1.5. Validez del modelo propuesto	224
7.2. CONSIDERACIÓN DE LA DESACTIVACIÓN EN EL MODELO CINÉTICO	230
7.2.1. Ecuaciones cinéticas de desactivación del proceso MTO.....	230
7.2.2. Metodología de análisis de datos	231
7.2.3. Ecuaciones cinéticas de desactivación propuestas	232
7.2.4. Parámetros cinéticos y discriminación de ecuaciones.....	234
7.2.5. Análisis de la validez del modelo cinético completo.....	237

8. RESUMEN	247
9. CONCLUSIONES.....	253
10. NOMENCLATURA.....	265
11. BIBLIOGRAFÍA.....	275
ANEXO A. AJUSTES DEL MODELADO CINÉTICO A TIEMPO CERO.....	311
ANEXO B. AJUSTES DEL MODELADO CINÉTICO CONSIDERANDO LA DESACTIVACIÓN	323

OBJETIVOS



OBJETIVOS

El principal objetivo de esta tesis doctoral ha sido conocer los aspectos fundamentales de la transformación catalítica del dimetil éter (DME) en olefinas, que se presenta como una alternativa (proceso DTO) a la transformación de metanol (proceso MTO).

El proceso MTO es clave en la denominada “economía del metanol”, para la obtención de materias primas y combustibles desde fuentes alternativas al petróleo, como el carbón (en Asia), el gas natural (en Europa) y la biomasa lignocelulósica, en este caso con el interés añadido de reducir la emisión de CO₂. Por otro lado, la demanda de olefinas ligeras es un índice del desarrollo tecnológico y de producción de bienes de consumo de los países, y en consecuencia tiene una tendencia de notable crecimiento, que impulsa a la innovación de las tecnologías para su producción, entre las que el proceso MTO tiene un papel relevante, y de mayor interés desde la perspectiva de sostenibilidad que los procesos que valorizan derivados del petróleo (craqueo térmico de naftas y craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)).

En consecuencia, el proceso MTO recibe una gran atención entre los investigadores de procesos catalíticos, que persiguen mejoras en el catalizador, modelado cinético, diseño del reactor e integración de procesos. Los principales retos que persiguen estos estudios están enfocados a mejorar: i) el rendimiento y la selectividad de olefinas, preferentemente de propileno, por su mayor demanda, y; ii) la estabilidad del catalizador, dado que la desactivación condiciona el diseño del reactor y exige un sistema de reactor y regenerador.

El proceso MTO industrial se realiza sobre catalizador de SAPO-34, cuya composición y propiedades son sujetas a continuas mejoras. Sin embargo, la versatilidad de la zeolita HZSM-5, su menor desactivación por coque y la mayor selectividad de propileno, justifican que reciba una atención creciente, tanto para su utilización en el reactor del proceso MTO y en los procesos asociados, como en el de intensificación de olefinas por tratamiento de corrientes secundarias. Igualmente, se ha alcanzado un notable conocimiento del mecanismo de reacción, en torno al concepto de *pool* de hidrocarburos, merced al desarrollo de las técnicas analíticas para identificar intermedios de reacción y de métodos teóricos para calcular los requerimientos de energía de diferentes rutas alternativas.

Sin embargo, la “economía del metanol” tiene como atractiva alternativa la del DME, porque la síntesis de DME presenta importantes ventajas respecto a la de metanol: i) menores restricciones termodinámicas; ii) menor inversión en infraestructura; iii) menor relación H₂/CO requerida, lo que facilita la valorización

de biomasa, y; iv) capacidad de co-alimentación de CO₂ con el gas de síntesis. La importancia socioeconómica del DME en Asia, el interés generalizado de potenciar la valorización de biomasa y la creciente disponibilidad de gas natural, justifican la actual atención internacional a la producción de olefinas con DME como materia prima, en lugar de metanol.

El grupo de investigación en el que se ha realizado esta tesis, tiene una larga trayectoria en la investigación de la transformación de metanol en gasolina y en olefinas ligeras, sobre catalizadores de SAPO-n (SAPO-18 y SAPO-34) y zeolitas HZSM-5. El conocimiento adquirido es de utilidad para abordar la transformación de DME, sobre la que la información en la bibliografía es limitada. Generalmente se han tratado al metanol y DME como un *lump* de oxigenados, con un papel similar en los mecanismos de reacción y en el esquema cinético, sin considerar la posible diferente reactividad de DME y metanol, y el diferente papel de la composición de ambos en el medio de reacción. Es destacable en este sentido la oportunidad de considerar el diferente contenido de H₂O en la transformación de los dos oxigenados, dado que está bien establecido que el H₂O tiene un complejo efecto en los mecanismos de reacción y de formación de coque.

Un aspecto destacable de las contribuciones previas del grupo de investigación en el proceso MTO, ha sido la visión integral de los fenómenos que suceden a diferente escala: catalizador-mecanismo de reacción-cinética-desactivación-regeneración-diseño del reactor (lecho fijo o fluidizado)-integración de reactor y regenerador. Esta tesis pretende contribuir a alcanzar un similar grado de conocimiento con el DME como reactante. Para ello se han planteado los siguientes objetivos parciales, sobre aspectos que son básicos para progresar hacia ese conocimiento:

- ✓ La comparación de un amplio abanico de catalizadores, de SAPO-n (SAPO-34 y SAPO-18) y de zeolita HZSM-5 (con diferente relación SiO₂/Al₂O₃ y modificada con K y P), para determinar el efecto de la severidad de la selectividad de forma y de la acidez (total y fuerza ácida) sobre índices de reacción que cuantifiquen: actividad, selectividad de olefinas y desactivación por coque de los catalizadores en la transformación de DME (en principio puro, para subrayar la diferencia con la transformación de metanol).
- ✓ La selección de un catalizador potencialmente adecuado para la transformación de DME, en base a un compromiso de actividad, selectividad y estabilidad. Las ventajas bien establecidas de la preparación de estructuras porosas jerarquizadas han motivado el estudio de la utilización de boehmita como aglomerante, como alternativa a la bentonita, para explorar la capacidad de mejora de la resistencia mecánica y del

comportamiento cinético, por la contribución de la estructura porosa y acidez de la γ - Al_2O_3 (boehmita calcinada) a las propiedades de la zeolita HZSM-5.

- ✓ Sentar las bases para establecer un modelo cinético con el catalizador seleccionado, mediante un estudio paramétrico, para: i) determinar el efecto de las variables (temperatura, tiempo espacial, tiempo de reacción) y de la co-alimentación (He, metanol, H_2O). Esta co-alimentación de metanol y H_2O implica en ambos casos aumentar notablemente la presencia de H_2O en el medio de reacción, cuyo efecto es un aspecto de relevante interés para valorar la diferencia entre la transformación de metanol y DME y las perspectivas de estas co-alimentaciones. ii) establecer los intervalos adecuados para el modelado cinético y obtener los datos cinéticos necesarios para este modelado; iii) establecer un esquema cinético, valorando las similitudes con el del proceso MTO y posibles diferencias. La comprensión de las analogías y diferencias exigirá un análisis detallado de la información bibliográfica sobre las rutas del mecanismo de *pool* de hidrocarburos para formación de olefinas.
- ✓ Determinar las características de la deposición de coque (origen de la desactivación), su posible ubicación en la estructura porosa del catalizador y su relación con la concentración del medio de reacción, la cual es clave para la propuesta de la ecuación cinética de desactivación.
- ✓ Confirmar la regenerabilidad del catalizador por combustión del coque con aire, lo que es requerido para la utilización del catalizador en un sistema reactor-regenerador similar al del proceso MTO. Esta regenerabilidad es también necesaria para que el modelo cinético tenga utilidad para el diseño de este sistema.
- ✓ Establecer un modelo cinético para el proceso DTO a tiempo cero (catalizador fresco). Para ello se ha considerado adecuado comparar modelos alternativos de *lumps*, del tipo de los de mayor actualidad para el proceso MTO y así mismo, utilizar métodos de cálculo de los parámetros cinéticos acordes con criterios ya bien establecidos para el proceso MTO. Dado el interés de identificar el papel en el esquema de reacción del DME y del metanol, se han considerado ambos individualmente, con el objetivo de cuantificar su diferente reactividad, calculando las correspondientes constantes cinéticas de transformación en olefinas. Otro objetivo concreto en el modelado ha sido considerar la reactividad individual de cada olefina. Además, considerando el bien establecido efecto de atenuación de la

velocidad de las etapas de reacción por el H_2O en el medio, el modelo deberá considerar este efecto.

- ✓ La consideración en el modelo cinético de la desactivación por coque, mediante una ecuación cinética de desactivación. Esta ecuación ha de considerar el posible efecto de la composición del medio de reacción en la desactivación, identificando los precursores del coque y el efecto de atenuación de la desactivación por el H_2O . El modelo cinético global, obtenido integrando los balances de materia del modelo cinético para tiempo cero, junto con la ecuación cinética de desactivación, deberá ser adecuado para cuantificar la evolución con el tiempo de reacción de la composición de las olefinas individuales y de los *lumps* de productos, en un amplio intervalo de condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial), tanto para la alimentación de DME puro como co-alimentado con He, metanol o H_2O .

INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1. PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIGERAS

La demanda de olefinas ligeras es un índice de la evolución del desarrollo de la economía mundial, dada su importancia como materias primas para la producción de bienes de consumo. La demanda anual de etileno es superior a los 155 millones de toneladas (Ramírez, 2012) y la de propileno (mayor en Europa que la de etileno) es aproximadamente la mitad, aunque con una previsión de mayor crecimiento (Figura 1.1) (Galadima y Muraza, 2015).

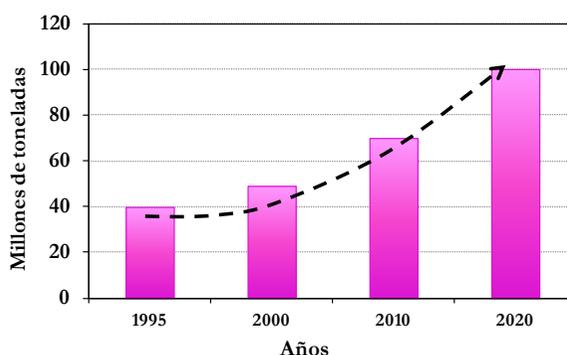


Figura 1. 1. Demanda global anual de propileno (Galadima y Muraza, 2015).

En la actualidad, la producción de olefinas C_2 - C_4 tiene lugar en las unidades de craqueo térmico con vapor (70 %), de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) (18 %) y en el proceso MTO (metanol a olefinas) (10 %), mientras el 2 % restante se obtiene en unidades de deshidrogenación (y deshidrogenación oxidativa) de parafinas, y por metátesis.

En la Figura 1.2 se muestra un esquema-resumen de las tecnologías para la obtención de olefinas ligeras, basado en el establecido por Epelde (2013). En este esquema se consideran: i) las tecnologías implantadas comercialmente a partir de petróleo; ii) las rutas de obtención a partir de gas natural y de carbón (ordenadas por la capacidad de sus reservas); iii) las rutas desde biomasa vegetal y desde residuos de la sociedad de consumo (residuos orgánicos, plásticos y neumáticos usados o lodos de depuradora). Estas rutas son claves para el desarrollo de los conceptos de *Bio-refinería* y *Refinería de Residuos*, respectivamente; iv) las rutas de recuperación del C del CO_2 , incorporándolo en procesos de síntesis de oxigenados transformables en olefinas.

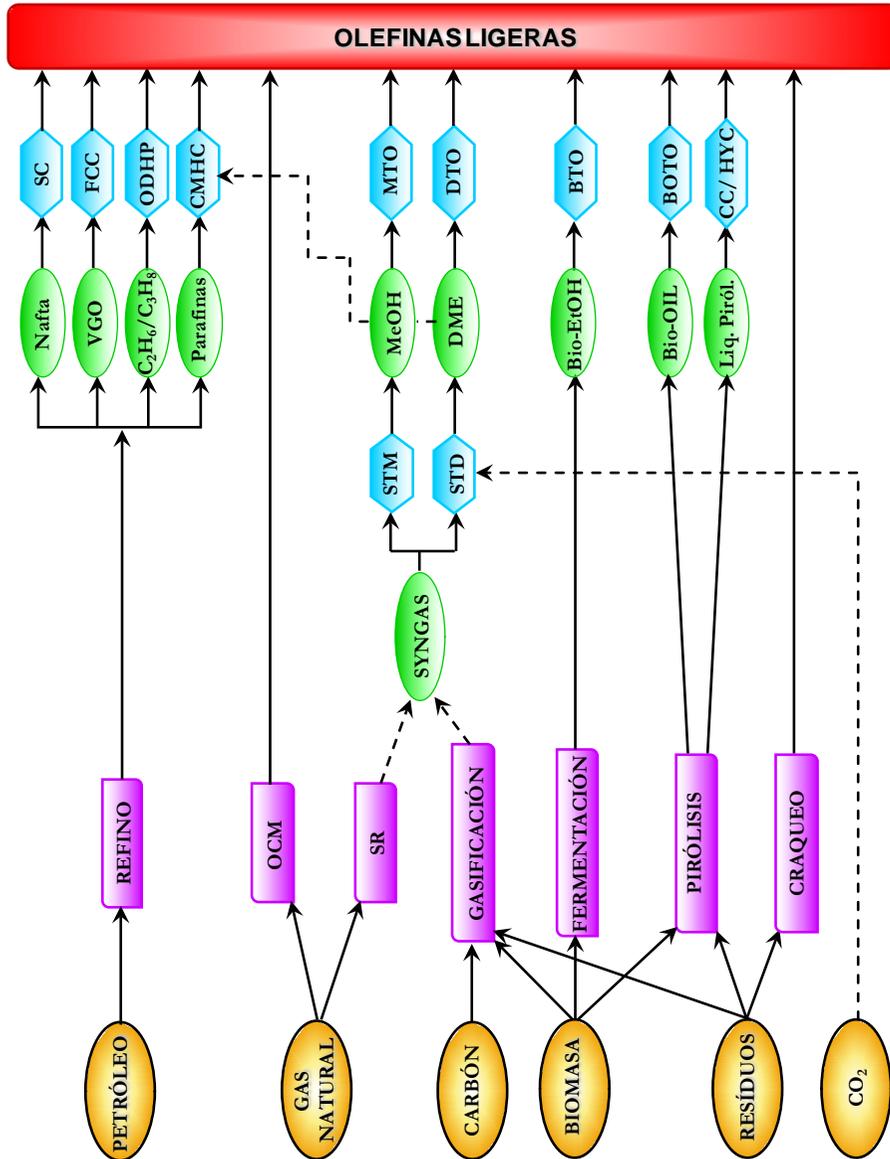


Figura 1. 2. Procesos para la obtención de olefinas ligeras.

1.1.1. Tecnologías convencionales

1.1.1.1. Craqueo con vapor

El craqueo térmico con vapor de hidrocarburos es el proceso industrial de mayor implantación para la producción de olefinas ligeras; en especial de etileno (Sadrameli, 2015). La alimentación habitual en Estados Unidos y Oriente Medio es de hidrocarburos saturados ligeros (etano, propano y butano, y mezclas de ellos), mientras que en Europa la alimentación es líquida (nafta y gasóleos). Es un proceso a elevada temperatura (800-900 °C), muy endotérmico y en consecuencia con un relevante requerimiento energético, entre 12 y 18 GJ t⁻¹, y elevada emisión de CO₂ (Ren y cols., 2008). La incorporación de un catalizador de zeolita HZSM-5 resulta útil para disminuir la temperatura de craqueo y aumentar la relación propileno/etileno (Corma y cols., 2012; Sedighi y cols., 2013).

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 (gasóleo de vacío (VGO), gasóleo de unidades de coque, residuo atmosférico). Resulta clave para la producción de olefinas y para maximizar el rendimiento de propileno, la incorporación de la zeolita HZSM-5 como aditivo al catalizador (de zeolita HY), con un rendimiento de propileno del 3-6 %, dependiendo de la alimentación.

La explicación de la contribución de la zeolita HZSM-5 a la elevada selectividad de olefinas C₂-C₄, reside en su selectividad de forma y reducida capacidad de transferencia de H₂ de los centros ácidos (Wojciechowski y Corma, 1986; Arandes y cols., 2000).

Existen numerosas innovaciones en el FCC para aumentar el rendimiento de olefinas ligeras: MAXOFIN de Kellog Brown & Root, Inc. (KBR) y Mobil (Miller y cols., 1998); PetroFCC de UOP (Houdek y Andersen, 2005; Xieqing y cols., 2006); Craqueo catalítico de olefinas ligeras en lecho fluidizado (*Fluidized Light Olefin Catalytic Cracking, FLOCC*) de UOP; Craqueo catalítico selectivo (SCC) de ABB Lummus; Craqueo catalítico profundo (*Deep Catalytic Cracking, DCCI & II*) (Park y cols., 2010); Proceso de pirólisis catalítica (CPP) de RIP/SINOPEC (Le Van Mao y cols., 2009); y proceso HPFCC (*High Propylene Fluid Catalytic Cracking*) de Grace Davison (Park y cols., 2010). Algunas de las propuestas requieren modificaciones en

el riser, que en el caso de Wang y cols. (2008) es la incorporación de un segundo riser para el craqueo de la nafta, producto del primer reactor y que es recirculada (Figura 1.3).

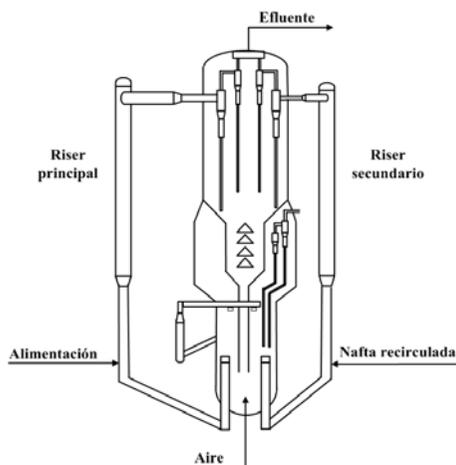


Figura 1.3. Esquema del proceso FCC con un riser secundario para el craqueo de la nafta recirculada (Wang y cols., 2008).

1.1.1.3. Deshidrogenación de parafinas

El desarrollo de la deshidrogenación de parafinas tiene un referente histórico en la producción de isobutileno para la síntesis de MTBE en 1973 (Snamprogetti-Anic en Ravena). Actualmente, ha aumentado el interés del proceso para la valorización de las parafinas ligeras que acompañan al gas natural. Están comercializadas diferentes tecnologías: Catofin, de ABB Lummus (Gascón y cols., 2003); Oleflex, de UOP (Barías y cols., 1996); STAR, de Krupp Uhde (Wenzel, 2003); PDH, de Linde-BASF-Statoil (Zimmermann y Verluise, 1995); FBD, de Snamprogetti-Yarsintez (Miracca y Piovesan, 1999). Estos procesos son muy endotérmicos, con un elevado consumo energético, con la consiguiente emisión de CO₂ y rápida deposición de coque sobre el catalizador (Sanfilippo y Miracca, 2006).

La investigación del proceso de deshidrogenación de parafinas persigue disminuir dichos requerimientos energéticos (con el desarrollo de nuevos reactores y catalizadores con la estabilidad térmica requerida, que limiten la deposición de coque en el catalizador). Los catalizadores de Pt-Sn son considerados muy adecuados por su estabilidad (Zhu y cols., 2014). Por otro lado se han propuesto interesantes innovaciones en el diseño del reactor, como: 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 de la reacción mediante la separación del H_2 del medio de reacción (Montesinos y cols., 2015). Ha recibido atención la utilización de CO_2 como comburente en la deshidrogenación oxidativa, si bien su efecto es fuertemente dependiente de la composición del catalizador y del soporte (Shishido y cols., 2012).

1.1.1.4. Interconversión de olefinas

Podemos agrupar en tres los procesos con la característica común de reconvertir corrientes de olefinas de menor interés en una corriente más rica en propileno: metátesis, oligomerización-craqueo y craqueo de olefinas superiores.

El proceso de metátesis con mayor implantación corresponde a la Tecnología de Conversión de Olefinas (OCT), de ABB Lummus Global, para la obtención selectiva de propileno a partir de etileno y 2-buteno (Mol, 2004; Huang y cols., 2006). Sobre un catalizador de MgO la alimentación de 1-buteno se isomeriza a 2-buteno, que reacciona con etileno en un reactor de metátesis, sobre un catalizador de W/SiO₂, con una selectividad de propileno mayor del 90 %.

Epelde y cols. (2014a-d) han estudiado la interconversión de olefinas ligeras, con etileno y n-butenos como alimentación, proponiendo un esquema cinético (Figura 1.4) para un catalizador de zeolita HZSM-5 que tiene un 1 % de K.

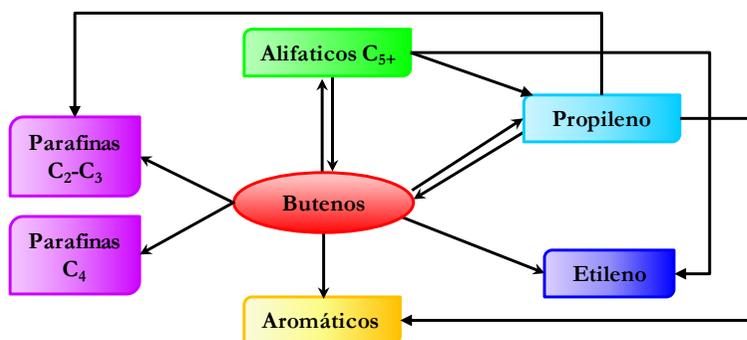


Figura 1. 4. Esquema de reacción de interconversión del 1-buteno sobre catalizador de zeolita HZSM-5 (Epelde y cols., 2014d).

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). 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).

1.1.1.5. Craqueo catalítico de parafinas

Aunque el craqueo catalítico de parafinas ha sido estudiado tradicionalmente como parte del craqueo de alimentaciones complejas en las unidades FCC (Rahimi y Karimzadeh, 2011), también ha recibido atención el craqueo de parafinas que como el butano son poco reactivas. En la Figura 1.5 se muestra el esquema de reacción propuesto para el craqueo de n-butano sobre zeolita HZSM-5 (Mier, 2009; Mier y cols., 2010a). También resulta interesante la sinergia observada en el craqueo conjunto de una parafina como el butano y un oxigenado como el metanol (Mier y cols., 2010b). La rápida formación de olefinas por craqueo del butano acelera el mecanismo de *pool* de hidrocarburos de la transformación de metanol y, por otro lado, el agua formada en la deshidratación de metanol atenúa la rápida formación del coque del craqueo del butano.

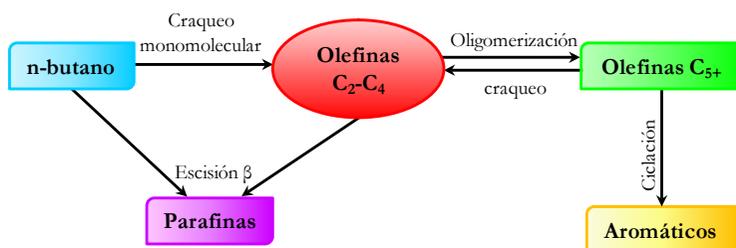


Figura 1.5. Esquema de reacción del craqueo de n-butano sobre catalizador de zeolita HZSM-5 (Mier y cols., 2010b).

1.1.1.6. Olefinas desde metano

El metano, compuesto mayoritario en el gas natural y presente en las corrientes de subproductos de los procesos térmicos y catalíticos de refinería, es la principal fuente actual de H₂, pero también es una fuente de hidrocarburos alternativa al petróleo, mediante las rutas de gas de síntesis (GTL) y a partir de la transformación

catalítica de sus derivados halogenados. El interés por estas rutas ha aumentado como consecuencia de la creciente disponibilidad del gas natural.

El metano puede transformarse en clorometano mediante una hidroclicación catalítica y el clorometano se transforma en hidrocarburos sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 y SAPO-n, mediante un mecanismo de *pool* de hidrocarburos y con etapas de reacción similares a las de transformación de metanol (Figura 1.6) (Nilsen y cols., 2009; Olsbye y cols., 2011; Xu y cols., 2012; Gamero, 2013). 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 agua en el medio de reacción; iii) por encima de 400 °C la desactivación es irreversible, por formación de $AlCl_3$ y consiguiente desaluminización. Los resultados son esperanzadores respecto a la viabilidad de producción de olefinas desde metano, con 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 hidroclicación (Gamero y cols., 2015; Ibañez y cols., 2015).

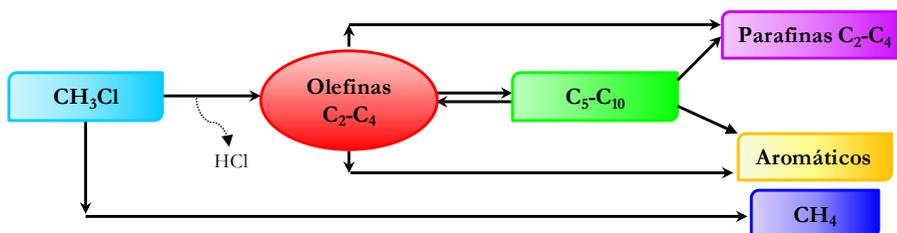


Figura 1. 6. Esquema de reacción para la transformación catalítica de clorometano (Gamero, 2013).

1.1.2. Tecnologías en desarrollo y sostenibles

1.1.2.1. Olefinas desde biomasa

Las rutas que tienen como objetivo la obtención de olefinas a partir de biomasa se pueden clasificar (Gamero, 2013) en: i) transformación de oxigenados obtenidos vía gas de síntesis (metanol, Apartado 1.2, y DME, Apartado 1.4); ii) transformación de bio-etanol; iii) obtención directa, por pirólisis térmica ó catalítica; iv) craqueo de aceites vegetales, y; v) transformación de bio-oil.

- *Transformación de bio-etanol y otros alcoholes*

La transformación catalítica de bio-etanol es una de las rutas que recibe mayor atención (Menon y Rao, 2012; Yasuda y cols., 2015) y es clave para el desarrollo de la bio-refinería; dado el potencial del bio-etanol como materia prima, en particular cuando resulte viable su producción a gran escala desde biomasa lignocelulósica (Posada y cols., 2013). Además la transformación directa del bio-etanol tiene el interés añadido de evitar los costosos tratamientos de deshidratación para obtener etanol puro (Kaminsky y cols., 2008).

Sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, 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 1.7). 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 ó La (Liu y cols., 2010; Gayubo y cols., 2010a; Inaba y cols., 2013) o mediante tratamiento alcalino (Gayubo y cols., 2010b, 2012). También tiene un notable efecto la selectividad de forma sobre la selectividad de olefinas y de propileno (Phung y cols., 2015; Phung y Busca, 2015).

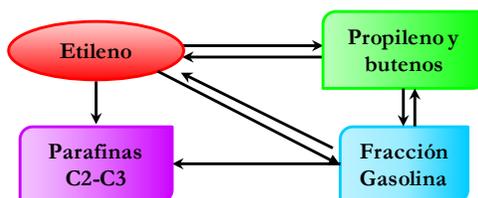


Figura 1. 7. Esquema de reacción para la transformación de etileno (producto de la deshidratación de bio-etanol) a olefinas e hidrocarburos superiores (Gayubo y cols., 2010b).

Otros alcoholes derivados de la biomasa, como el glicerol (subproducto de la producción de biodiesel), también pueden valorizarse para la obtención de olefinas (Zakaria y cols., 2013), con un buen comportamiento de la zeolita Cu/HZSM-5 (Zakaria y cols., 2012).

- *Pirólisis y craqueo catalítico de biomasa*

La pirólisis o degradación térmica en ausencia de oxígeno, y en particular su modalidad de pirólisis rápida, es uno de los procesos más energéticamente eficientes para la valorización de la biomasa y ha alcanzado un elevado nivel de desarrollo con diferentes tecnologías de reacción (Butler y cols., 2011). Si bien la deshidratación-craqueo *in situ* en el reactor de pirólisis es eficaz para mejorar la calidad del bio-oil, la producción de olefinas C₂-C₄ apenas alcanza un 9 % de rendimiento (Olazar y cols., 2000; Atutxa y cols., 2005; Liu y cols., 2014). Este rendimiento de olefinas aumenta mediante el craqueo en línea de los volátiles que emanan del reactor de pirólisis (Asadieraghi y cols., 2015).

- *Craqueo catalítico de aceites*

La conversión (desoxigenación) de aceites vegetales sobre zeolitas HZSM-5 modificadas con metales, es una ruta prometedora para la obtención de olefinas, con la limitación de la disponibilidad de la materia prima. Botas y cols. (2012) han comprobado la elevada selectividad de olefinas para la zeolita modificada con Ni, en la transformación del aceite de soja, con un rendimiento del 33 % de olefinas C₂-C₄, pero con una elevada deposición de coque. También se ha comprobado la viabilidad de la co-alimentación de estos aceites en las unidades de craqueo con vapor (Zámostný y cols., 2012).

- *Transformación de bio-oil*

La obtención de olefinas por transformación catalítica de bio-oil (producto líquido de la pirólisis rápida) ofrece buenas perspectivas para la valorización de la biomasa a gran escala. Para evitar el problema de polimerización 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 de un proceso con dos etapas en serie (Figura 1.8) (Gayubo y cols., 2010c; Valle y cols., 2012). En la primera, térmica (en reactor de lecho fijo de esferas de vidrio) se deposita la lignina pirolítica, y el bio-oil remanente es transformado con elevado rendimiento de olefinas (45 %) en un reactor de lecho fluidizado con un catalizador de zeolita HZSM-5.

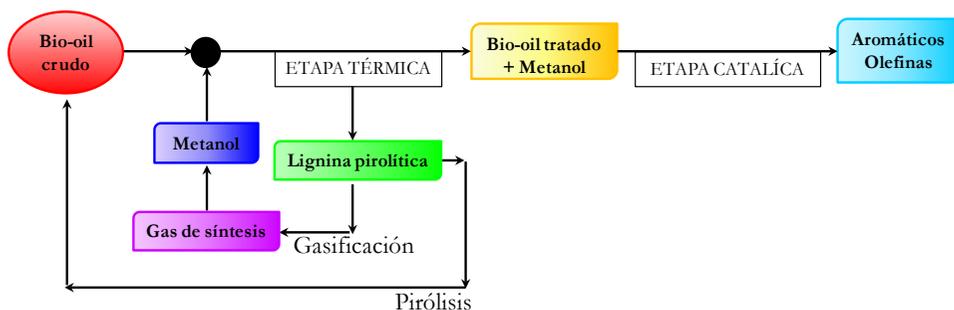


Figura 1. 8. Proceso de dos etapas de obtención de olefinas desde bio-oil completo (Valle y cols., 2012).

1.1.2.2. Olefinas desde residuos

La obtención de olefinas ligeras desde residuos de la sociedad de consumo, como plásticos y neumáticos fuera de uso, es un objetivo importante para progresar en el desarrollo del concepto de *Waste-refinery*, desde su perspectiva ideal que es la recuperación de los monómeros.

- *Valorización de plásticos (poliolefinas)*

Los plásticos constituyen el 7 % en masa de los residuos sólidos urbanos y por su baja degradabilidad originan problemas medioambientales. Entre los procesos en desarrollo, los termoquímicos de reciclado terciario son los adecuados para las poliolefinas, con objeto de obtener monómeros (etileno, propileno, butadieno y butenos), con benceno y tolueno como principales subproductos (Aguado y cols., 2003, Butler y cols., 2013; Artetxe, 2013).

Artetxe y cols. (2012a) intensifican el rendimiento de olefinas mediante un proceso integrado de dos etapas en serie: i) de pirólisis de las poliolefinas a 500 °C, para obtener una corriente de volátiles compuesta mayoritariamente de ceras (C₂₁₊); ii) de craqueo térmico de las ceras en línea, a elevada temperatura, para obtener a 900 °C un rendimiento de olefinas C₂-C₄ del 76 % en masa (39.6 % de etileno, 19.2 % de propileno y 17.2 % de butenos), con un rendimiento bajo de aromáticos, del 5.5 %. Otras alternativas son la utilización del catalizador *in situ* en el reactor de pirólisis (Elordi y cols., 2011a) y en el segundo reactor (Artetxe y cols., 2012b). En el primer caso se aumenta el rendimiento de olefinas respecto a la pirólisis térmica y en el segundo se disminuye la temperatura de craqueo de las ceras.

Además, las poliolefinas pueden co-alimentarse bien con alimentaciones habituales de las unidades de FCC (gasoil de vacío, VGO), o con corrientes residuales de esta unidad (como el aceite de ciclo ligero, LCO) (Arandes y cols., 1997). Passamonti y Sedrán (2012) hacen hincapié en que la co-alimentación de poliolefinas no sólo aumenta el rendimiento de olefinas, sino que además, no supone un problema operativo en las unidades FCC. Por otro lado, para facilitar la deslocalización de la pirólisis, resulta interesante la alimentación a las unidades FCC de las ceras obtenidas selectivamente en la pirólisis rápida a baja temperatura (Arandes y cols., 2007).

- *Valorización de neumáticos*

Arabiourrutia y cols. (2008) y Olazar y cols. (2008) han puesto de manifiesto el buen comportamiento del reactor de *spouted bed* cónico para la obtención de olefinas mediante pirólisis catalítica de trozos de neumático, gracias a la isothermicidad del lecho y reducido tiempo de residencia del gas, que minimizan las reacciones secundarias. Con un catalizador de zeolita HZSM-5 *in situ* se obtiene a 500 °C un rendimiento de gases del 19.3 % (el 2.98 % sin catalizador), con 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 % (Olazar y cols., 2008).

También se obtienen buenos resultados mediante transformación catalítica de los volátiles de la pirólisis, en un reactor de lecho fijo dispuesto en serie con el reactor de pirólisis. Este sistema de dos etapas ha sido estudiado con reactor de pirólisis de lecho fijo (Williams y Brindle, 2002a, 2003; Shen y cols., 2006, 2007) y de lecho fluidizado (Williams y Brindle, 2002b).

1.2. LOS PROCESOS MTO Y MTP

La creciente importancia de estos procesos se sustenta en el papel cada vez más relevante del metanol, porque puede obtenerse a partir de diferentes fuentes alternativas al petróleo (biomasa, gas natural, carbón, residuos), vía gas de síntesis y es una materia prima adecuada para la obtención de combustibles, de aditivos de estos, de H_2 y de productos de síntesis petroquímica (olefinas y BTX) (Figura 1.2). La producción de metanol ha aumentado desde 32 millones de t en 2006, a 62 en 2012, y con una previsión de 94 millones de t en 2016 (Hajimirzaee y cols., 2015). La producción de metanol desde fuentes sostenibles, como la biomasa lignocelulósica y los residuos de la sociedad industrial y de consumo, justifica que las rutas de valorización del metanol tengan una gran importancia para el desarrollo de los conceptos de *Biorefinería* y de *Refinería de Residuos*.

La tecnología de transformación de metanol en olefinas ligeras (proceso MTO) fue una iniciativa de la Mobil para cubrir la limitación del proceso MTG, que estaba enfocado a la producción de gasolina, utilizando un catalizador de zeolita HZSM-5 y cuya distribución de productos no era adecuada para producir gasoil de automoción (Stöcker, 2010). Resultó fundamental la selección de la zeolita HZSM-5, porque su selectividad de forma y moderada acidez son idóneas para la obtención selectiva de gasolina, con poca desactivación, estabilidad hidrotérmica y versatilidad en un amplio intervalos de condiciones de operación (Chen y Garwood, 1978).

La iniciativa del proceso MTO se desarrolló considerando que la formación de olefinas ligeras era la primera etapa del esquema cinético del proceso MTG (Figura 1.9) (Chang y Silvestri, 1977), lo que exigía modelar las propiedades del catalizador de zeolita HZSM-5 y establecer las condiciones de reacción adecuadas para atenuar el avance de la reacción, minimizando las reacciones secundarias de transformación de las olefinas (Chang y cols., 1984).

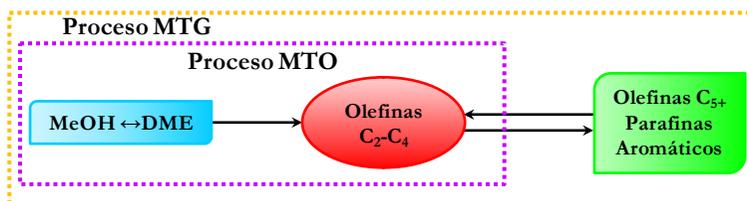


Figura 1. 9. Esquema del proceso MTG.

Para la producción de gasoil de automoción, la Mobil desarrolló el proceso MOGD (Mobil Olefinas a Gasolina y Diesel), consistente en la oligomerización de la corriente de olefinas del proceso MTO y posterior hidrogenación para alcanzar un elevado índice de cetano (Tabak y Yurchak, 1990).

1.2.1. Procesos industriales

El desarrollo tecnológico de estos procesos tiene como referencia los estudios previos del proceso MTG y ha transcurrido con innovaciones en el catalizador y en el diseño de los reactores, que han dado lugar a las instalaciones industriales, inicialmente en Europa y con un posterior desarrollo en Asia, en particular en China.

1.2.1.1. Desarrollo inicial

Si bien la tecnología con la que se implantó el proceso MTG en Nueva Zelanda fue la de reactores de lecho fijo adiabáticos en paralelo, operando en ciclos de reacción-regeneración, el proceso MTO ya fue desarrollado originalmente por la Mobil con la perspectiva de utilizar un reactor de lecho fluidizado, que permite controlar la temperatura de reacción y la circulación del catalizador (Avidan, 1988). La reacción de transformación de metanol es muy exotérmica ($\approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$) y la rápida deposición de coque exige la sustitución continua del catalizador por catalizador regenerado. El estudio del proceso MTO se realizó pasando por la micro-escala (escala de laboratorio y reactor lecho fijo); planta piloto (ya de lecho fluidizado), y planta de demostración, para finalmente llegar a la escala comercial (Figura 1.10).

Cabe señalar que la implantación comercial inicial, tanto del proceso MTG como del MTO, se ha realizado en Nueva Zelanda y Noruega, respectivamente, con gas natural como materia prima. En el caso del MTO, la presentación por Union Carbide del SAPO-34 (Lok y cols., 1984), con una mayor severidad de la selectividad de forma, y en consecuencia una mayor selectividad de olefinas ligeras que las zeolitas HZSM-5, llevó a UOP/Norsk Hydro, con la participación de Exxon Mobil, a seleccionar este catalizador para la primera unidad en Noruega (Vora y cols., 1997, 1998), y también es el utilizado en otras unidades (en Bélgica, Nigeria, Iran, China,...) (www.uop.com; Khadzhiev y cols., 2008; Olsbye y cols., 2012).

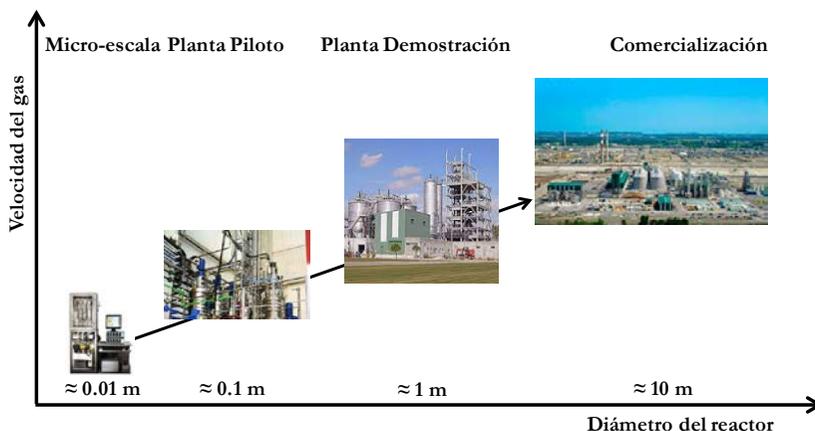


Figura 1. 10. Evolución del estudio de los reactores del proceso MTO.

1.2.1.2. Desarrollo en China

China ha aumentado su capacidad de producción anual de etileno, desde 2.8 millones de t en 2013 hasta 21 en 2014; y su capacidad de propileno desde 4.3 millones de t en 2013, hasta 24 en 2014 (www.icis.com), con una contribución creciente del proceso denominado DMTO (Dimetil Eter o Metanol a Olefinas), debido en gran parte al apoyo del gobierno a la industria química derivada del carbón. El desarrollo tecnológico del proceso DMTO está basado en la investigación realizada por el Dalian Institute of Chemicals Physics desde 1982 (Tian y cols., 2015), en paralelo al desarrollo de catalizadores y reactores antes comentados, por la Mobil, Union Carbide y las empresas occidentales licenciatarías del proceso MTO.

En 1993 se instaló la primera planta piloto de producción de olefinas a partir de metanol, con una capacidad anual de 300 t. La planta consistía en dos reactores de lecho fijo adiabáticos, con catalizador de zeolita HZSM-5 (Liu y cols., 2000). Durante la década de 1990, los estudios de desarrollo de las unidades MTO estuvieron condicionados por: i) la propuesta del SAPO-34 como catalizador, que por su rápida desactivación exigía la operación en reactor de lecho fluidizado con circulación y regeneración en continuo del catalizador; ii) el auge en China de la producción de DME, para su uso como combustible doméstico y cuya disponibilidad a gran escala motivó su uso sustituyendo al metanol en el proceso MTO. En 2004, se instaló una planta de demostración de 16 kt año⁻¹ con reactor de lecho fluidizado, utilizando SAPO-34, y en ella se experimentó con metanol y DME como alimentaciones. La primera planta de demostración del proceso DMTO se

construyó en Huaxian, en 2006, con un caudal de alimentación de metanol de 2.5 t h⁻¹, y cuyo diagrama de flujo se muestra en la Figura 1.11. La primera unidad comercial se construyó en Baotou, con una capacidad anual de 0.6 millones de t de propileno. El nivel de implantación es elevado y hasta finales de 2014 han sido aprobadas 20 licencias con una capacidad anual total de etileno y propileno de 11 millones de t. Cabe señalar que desde finales de 2014 está también en operación una unidad del proceso DMTO-II, que incorpora un reactor de lecho fluidizado para el craqueo de la corriente C₄₊, lo que aumenta la selectividad de etileno + propileno desde el 79.21 % del proceso DMTO hasta el 85.68 %. Hay 10 licencias de este proceso en trámite (Tian y cols., 2015).

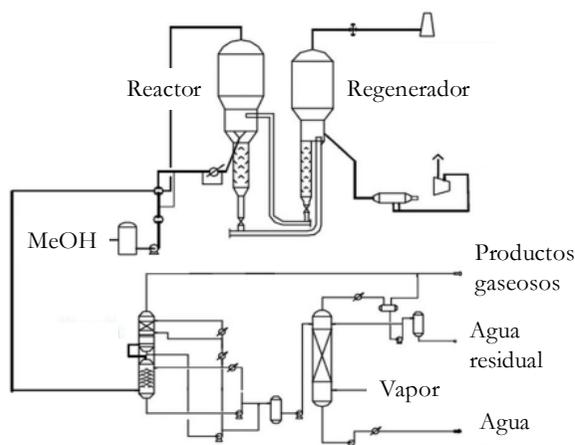


Figura 1. 11. Diagrama de flujo de la unidad de demostración del proceso DMTO (Tian y cols., 2015).

1.2.1.3. Intensificación a propileno (MTP)

Como ya se comentó, el aumento de la demanda de propileno es aún mayor que la de etileno y no puede ser cubierto por el craqueo con vapor, o por el FCC, a pesar del avance de estas tecnologías. En consecuencia, son considerables los esfuerzos para dirigir la transformación de metanol y DME hacia la producción selectiva de propileno. El MTP (Metanol a Propileno) es un proceso multietapa (Figura 1.12); en el cual las olefinas C₂ y C₄ son recirculadas al reactor para su transformación en propileno.

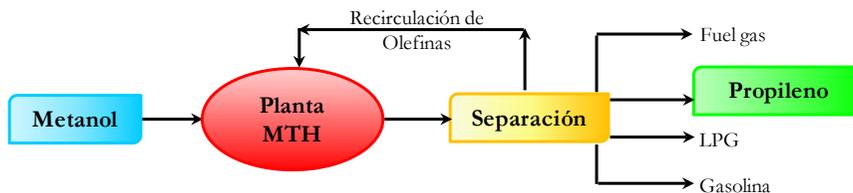


Figura 1.12. Unidad típica para la producción de propileno a partir de metanol (Galadima y Muraza, 2015).

Existen otros procesos con estrategias similares. La combinación de una unidad de MTO y la unidad de craqueo de parafinas u olefinas (desarrollada por Total Petrochemical/UOP), permite alcanzar una selectividad de etileno + propileno del 90 %, con una relación propileno/etileno de 2 (Figura 1.13) (Chen y cols., 2005).

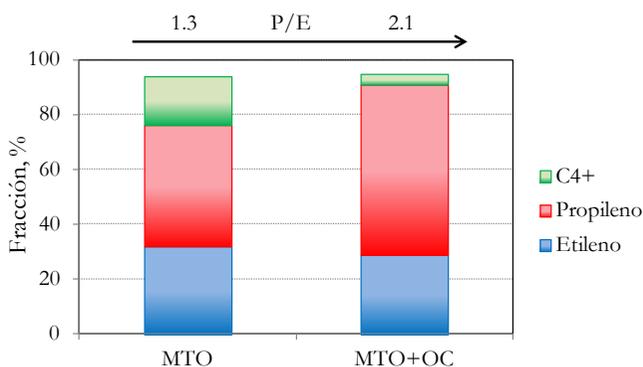


Figura 1.13. Comparación en la obtención de propileno para el proceso MTO y con combinación del craqueo de olefinas (Chen y cols., 2005).

Como alternativa al proceso MTO y para aumentar el rendimiento de propileno, el proceso Lurgi comprende cuatro etapas: i) conversión autotérmica de gas natural en gas de síntesis; ii) síntesis de metanol; iii) deshidratación del metanol a DME (reactor adiabático de lecho fijo, con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); iv) transformación en olefinas de la mezcla correspondiente al equilibrio termodinámico a 380 °C (metanol, 32 % en volumen; DME, 34 % y agua, 34 %). La conversión del metanol es superior al 90 %, con rendimientos del 70 % de propileno y del 26 % de gasolina (Koempel y Liebner, 2007; Khadzhiev y cols., 2008). Desde 2009 está operativa una planta de estas características en Irán, para producir 100 mil t de olefinas año⁻¹.

1.2.2. Catalizadores

La selección del catalizador para el proceso MTO es uno de los temas que más atención ha recibido en la historia de los procesos catalíticos (Figura 1.14). Los pobres resultados de selectividad de olefinas obtenidos en los primeros estudios con catalizadores ácidos con mayor tamaño de poros (mordenita, zeolitas X e Y, SAPO-5) (Dejaifve y cols., 1981; Sulikowski y Popielarz, 1988; Tapp y cols., 1985), junto con los esperanzadores resultados con la zeolita HZSM-5, aconsejaron dirigir la investigación hacia la adecuación de las propiedades de esta zeolita, con una moderada severidad de la selectividad de forma (Chang, 1983; Lukyanov, 1992).

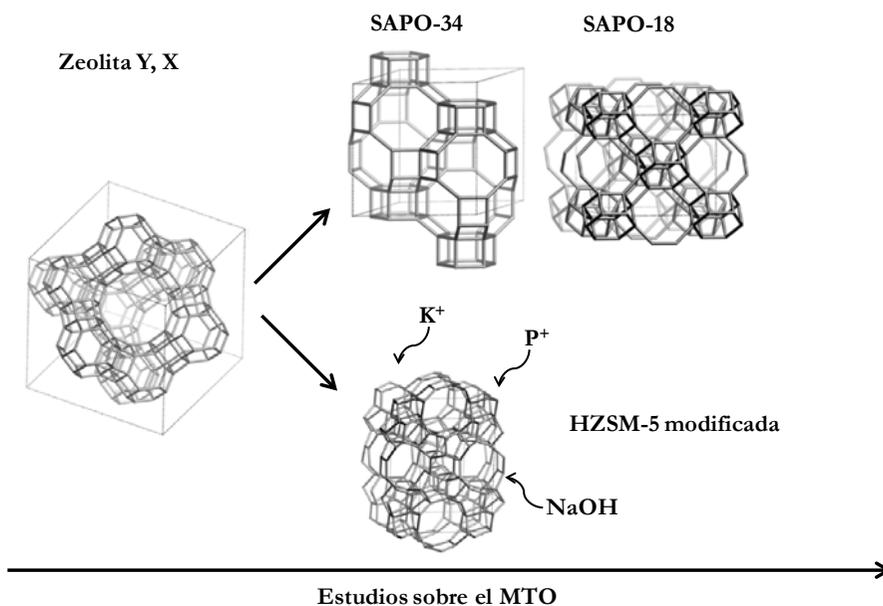


Figura 1. 14. Catalizadores ácidos estudiados para el proceso MTO.

Un objetivo nuclear ha sido disminuir la densidad de centros ácidos y moderar la fuerza ácida de los centros de la zeolita HZSM-5, evitando la presencia de centros con excesiva fuerza ácida y homogeneizando el nivel de fuerza ácida. Un recurso ha sido el aumento de la relación Si/Al de la zeolita, que tiene un comprobado efecto de aumento de la selectividad de olefinas (Chang y cols., 1984; Wu y Kaeding, 1984) y debe ser atribuido a la reducción de la densidad de los centros ácidos, y a la disminución de la relación de centros Brönsted/Lewis (Gayubo y cols., 1996). Además, para modular la estructura ácida se han estudiado numerosas

modificaciones de la zeolita, como el tratamiento con álcali, incorporación de P, deposición de SiO₂, sustitución de Si⁺⁴ por Fe⁺³, entre otros (Xue y cols., 2007; Mei y cols., 2008; Ghavipour y cols., 2013; Hajimirzaee y cols., 2015).

A partir del estudio pionero del proceso MTO con SAPO-34 (Kaiser, 1985a,b), la atención se centró en este catalizador, que además es utilizado en el proceso MTO industrialmente. Varios autores (Vivanco, 2004; Aguayo y cols., 2005a; Li y cols., 2011a; Chen y cols., 2012; Abdollahi y cols., 2015) han hecho una comparación del comportamiento cinético (actividad, selectividad de las diferentes olefinas y desactivación) de diferentes catalizadores ácidos en el proceso MTO, en base al compromiso de sus propiedades: i) severidad de su selectividad de forma; ii) acidez total; y, iii) distribución de la fuerza ácida de sus centros. Los resultados ponen de manifiesto la sensibilidad del proceso ante estas propiedades y han dado lugar a la propuesta del SAPO-18 (estructura AEI), isomorfo del SAPO-34 (estructura CHA), como alternativa al uso de éste, porque además de una menor desactivación, el SAPO-18 tiene un menor coste de preparación.

La utilización industrial del SAPO-34 motiva que su preparación sea un continuado objeto de estudio, con los objetivos fundamentales de aumentar la selectividad de propileno y la estabilidad, dado que la rápida desactivación por coque condiciona la operación (Chen y cols., 2014a). Entre las modificaciones destacan: i) disminución del tamaño de cristal (Alvaro-Muñoz y cols., 2013a; Wang y cols., 2013a; Aghaei y Haghghi, 2014); ii) incorporación de metales, como Mg (Salmasi y cols., 2011), Ni (Sadeghpour y Haghghi, 2015), Co (Aghamohammadi y Haghghi, 2015) y Ce (Aghamohammadi y cols., 2014; Chorghand y cols., 2014); iii) adecuación de las condiciones de preparación (templates, tiempo y temperatura de cristalización) (Alvaro-Muñoz y cols., 2012; 2013b; Rostami y cols., 2014; Aghaei y Haghghi, 2015).

Por otro lado, es creciente el interés de la zeolita HZSM-5, que no es utilizada en el proceso MTO pero sí en la etapa de transformación de DME en olefinas del proceso Lurgi MTP (alternativo al MTO), en un sistema de reactores de lecho fijo adiabáticos. El interés está justificado por las limitaciones del SAPO-34: i) rápida desactivación por coque; ii) limitada selectividad de propileno, no mejoradas sustancialmente a pesar de las diferentes modificaciones estudiadas. Además, la zeolita HZSM-5, ofrece grandes perspectivas de mejora, porque su estructura ácida es muy moldeable. Los principales objetivos son también la selectividad de propileno y la estabilidad, y son abordados disminuyendo el tamaño de cristal, optimizando la densidad y fuerza ácida de los centros y minimizando los defectos cristalinos. Bleken y cols. (2012) han establecido un método de preparación que permite alcanzar una relación propileno/etileno mayor de 5. Son numerosos los

trabajos sobre incorporación de metales para moderar la fuerza ácida de los centros (Jang y cols., 2014; Jiao y cols., 2014; Yaripour y cols. 2015) y también resultan interesantes las rutas de preparación sin templates (Yu y cols., 2013).

Otra atractiva iniciativa es la preparación de catalizadores compuestos de zeolita HZSM-5/SAPO-34, buscando una estructura porosa jerarquizada, que facilite la transformación mediante reacciones en cascada del metanol a olefinas (sobre el SAPO-34) y la intensificación de propileno, sobre la zeolita HZSM-5 con una moderada acidez para que estén inhibidas las reacciones secundarias (Chae y cols., 2010).

1.3. EL DME COMO MATERIA PRIMA

El dimetil éter (DME) es el éter con la fórmula química más simple ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) y sus primeros usos a escala importante han sido como aerosol, sustituyendo a los clorofluorocarbonos (Sciarrá y Sciarrá, 2000) y como refrigerante (E170), equiparable al NH_3 por su comportamiento medioambiental (Restrepo y cols., 2008). Ahora bien, el interés del DME adquiere una mayor dimensión en la década de 1990 (Fleisch y cols., 1997) y ha ido creciendo hasta ser considerado un intermedio clave para la sostenibilidad de la producción energética (Olah y cols., 2009). Esta consideración se basa en sus propiedades, en la posibilidad de su producción desde fuentes alternativas al petróleo (carbón, gas natural, biomasa), y en la capacidad de incorporación de CO_2 en su síntesis, contribuyendo al secuestro a gran escala de este gas de efecto invernadero. La síntesis de DME es considerada una mejor opción de valorización del gas de síntesis que la síntesis Fischer Tropsch, en particular con la biomasa lignocelulósica como materia prima (Trippe y cols., 2013), y su implantación industrial tiene buenas perspectivas (Bhattacharya y cols., 2013), asociadas con la creciente disponibilidad de gas natural (Melikoglu, 2014) y del H_2 obtenido desde fuentes de energía sostenibles o carentes de emisiones de CO_2 (biomasa, solar, eólica).

La producción de DME está muy implantada en China, con 60 unidades con una capacidad individual superior a 200 mil t año^{-1} , en 2011, que corresponden a diferentes compañías (Jiuitai Energy Group, XianAo Group, Lutianhua, Tianmao y Lanhus Kechuan) (Fleisch y cols., 2012). En Japón existen 3 agrupaciones empresariales (Japan DME Ltd. Group, DME International Ltd. y Mitsui & Co. Ltd. Group), con una producción total de 80 mil t año^{-1} . Otros países con plantas de DME instaladas son: Arabia Saudí (300 mil t año^{-1} con tecnología de KOGAS e ingeniería de diseño de Unitel Technologies); Suecia (una unidad de 300 t día^{-1} de bio-DME a partir de biomasa) (Landälv y cols., 2014), e iniciativas en diferentes fases de desarrollo en Australia, Egipto, India, Indonesia, Mongolia, Oman, Vietnam, Uzbekistan, ..., con capacidades entre 100 y 800 mil t año^{-1} .

1.3.1. Características e interés

1.3.1.1. Propiedades

Las propiedades del DME (Semelsberger y cols., 2006a; Arcoumanis y cols., 2008) se muestran en la Tabla 1.1. Tiene una baja relación C/H, es incoloro en condiciones atmosféricas estándar (0.1 MPa y 298 K), en estado gas es más denso

que el aire y en estado líquido tiene una densidad aproximadamente 2/3 la del agua. Su presión de vapor es similar a la los gases licuados del petróleo (LPG: propano y butano), por lo que su almacenamiento y transporte pueden realizarse de manera similar a la de los gases transportables de uso doméstico, con la salvedad de que requiere materiales adecuados (el politetrafluoroetileno (PTFE) es uno de los pocos polímeros que no se disuelven en DME).

Tabla 1. 1. Propiedades del DME (Arcoumanis y cols., 2008).

Propiedad (unidad/condición)	
Peso molecular, g mol ⁻¹	46
Contenido de carbono, % masa	52.2
Contenido de hidrógeno, % masa	13
Contenido de oxígeno, % masa	34.8
Relación carbono/hidrógeno	0.337
Temperatura crítica, K	400
Presión crítica, MPa	5.37
Densidad crítica, kg m ⁻³	259
Densidad del líquido, kg m ⁻³	667
Densidad relativa del gas (aire = 1)	1.59
Índice de cetano	> 55
Temperatura de autoignición, K	508
Relación esteq. aire/combustible, en masa	9.0
Punto de ebullición a 1 atm, K	248.1
Entalpía de vaporización, kJ kg ⁻¹	467.13
Potencia calorífica inferior, MJ kg ⁻¹	27.6
Cap. calorífica específica del gas, kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	2.99
Límites de ignición, % vol. en aire	3.4/18.6
Módulo de elasticidad, N m ⁻²	6.37·10 ⁸
Viscosidad cinemática del líquido, cSt	<0.1
Tensión superficial (a 298 K), N m ⁻¹	0.012
Presión de vapor (a 298 K), kPa	530

Además, el DME es benigno desde el punto de vista medioambiental (Ahlgren y cols., 2008), con un tiempo de vida medio en la atmósfera muy bajo (5 días) y con un impacto medioambiental mucho menor que el CO₂, CH₄ y N₂O. No es tóxico, incluso para concentraciones del 10 % y se reconoce mediante el olfato, por un dulce olor a éter.

1.3.1.2. Combustible

El interés del DME como combustible, está basado en las propiedades, antes indicadas, y en su aplicabilidad en diferentes sectores de consumo energético (doméstico, de automoción y de generación de energía eléctrica). Durante la combustión, el DME da lugar a una llama azul (similar a la de la combustión del gas natural), apreciable en un amplio intervalo de relaciones aire/combustible. En las Tablas 1.2 y 1.3 se comparan las propiedades del DME con las de otros combustibles domésticos y de automoción, respectivamente (Arcoumanis y cols., 2008; Parkash, 2010; Fleisch y cols., 2012; Battacharya y cols., 2013).

Tabla 1. 2. Propiedades como combustible doméstico del DME y de los componentes mayoritarios del gas natural y del LPG.

	Metano	Propano	Butano	DME
Fórmula química	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₆ O
Punto de ebullición, °C	-161.5	-42.07	-0.6	-24.9
Límite de ignición, %	5-15	2.1-9.5	1.9-8.5	3.4-17
Potencia calorífica, kJ kg ⁻¹	49900	46360	45740	28620
Temperatura de autoignición, °C	595	450	405	235
Densidad relativa del gas (aire = 1)	0.55	1.53	2.01	1.6
Presión de vapor a 20 °C, bar	-	8.4	2.1	5.1

Tabla 1. 3. Propiedades como combustible de automoción del DME y de otros, derivados del petróleo y oxigenados.

	Gasolina	Diesel	Etanol	Metanol	DME
Fórmula química	C ₄ -C ₁₂	C ₁₀ -C ₁₆	C ₂ H ₆ OH	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃
Punto de ebullición, °C	38-204	125-240	78.8	64.0	-24.9
Límite de ignición, %	0.6-7.5	1.4-7.6	3.5-19	5.5-30	3.4-17
Potencia calorífica, kJ kg ⁻¹	41660	43470	26870	19990	28620
Temperatura de autoignición, °C	246-280	210	365	385	235
Número de octano	82-92	25	113	123	-
Número de cetano	-	40-55	-	6	55-60
Contenido de azufre, ppm	≈200	≈250	0	0	0

La utilización del DME (mezclado con LPG) como combustible doméstico resultó clave para la modernización de la sociedad china en las tres décadas precedentes, sustituyendo en las áreas rurales a los combustibles sólidos (carbón y biomasa) y contribuyendo al desarrollo de la sociedad y a la drástica disminución de la emisión de CO, orgánicos volátiles (VOC), aromáticos policíclicos (PAH) y partículas sólidas (PM) (Larson y Yang, 2004). Aunque en menor medida, el DME ha desempeñado un papel similar en otros países asiáticos (Corea del Sur, India, Indonesia y Japón), por iniciativa de los correspondientes gobiernos. Cabe señalar que en estos países, la producción de DME desde metanol suponía únicamente la instalación de una unidad adicional de deshidratación (de menor coste) en las plantas de síntesis de metanol ya amortizadas, y que tienen al carbón como fuente del gas de síntesis. Por otro lado, se ha profundizado en el diseño de combustores idóneos para el DME y en la optimización de la combustión de mezclas LPG-DME, resultando idónea la fracción 15-20 % en volumen de DME, sin necesidad de modificar los combustores utilizados para LPG (Marchionna y cols., 2008).

En la Tabla 1.3 destacan como propiedades adecuadas para motores diesel, el elevado índice de cetano (55-60) y el reducido tiempo de retraso en la inyección, que son consecuencia de que la debilidad de los enlaces C-O facilita la disociación a baja temperatura. Al igual que los otros oxigenados (metanol y etanol, con elevado número de octano) no tiene S y al carecer de enlaces C-C y por su elevado contenido de O (34.8 %), la emisión de humos es muy reducida, con menor emisión de partículas que los otros combustibles (Kim y cols., 2008a). Así mismo, son menores las emisiones de NO_x, lo que facilita la operación con elevada recirculación

de los gases de escape, para cumplir la normativa al respecto (Kim y cols., 2008b; Song y cols., 2009). La desventaja reseñable es el menor poder calorífico respecto al de otros combustibles y la formación de formaldehído (Jie y cols., 2010).

También puede utilizarse en mezclas (10 % de DME) con LPG, en vehículos que ya utilizan este combustible (actualmente más de 10 millones en el mundo), contribuyendo a disminuir las emisiones de CO y de hidrocarburos, aunque con la contrapartida de disminución del índice octano (Lee y cols., 2009). En el distrito de Minhang de la ciudad de Shanghai, en China, el DME es suministrado como combustible a taxis y autobuses de servicio público (Sun y cols., 2014a).

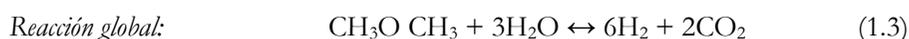
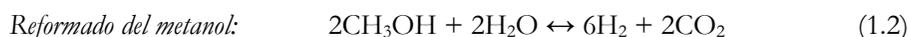
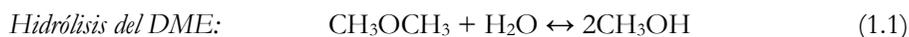
Para la generación de electricidad, el DME puede utilizarse en motores diesel y en turbinas de gas, en lugar de metano ($8600 \text{ kcal Nm}^{-3}$) y con mayor eficiencia energética (61-62 %) gracias al pequeño requerimiento energético de la vaporización del DME (Fleisch y cols., 2012).

Cabe señalar que la Organización Internacional para la Estandarización (ISO) ha propuesto los estándares para la comercialización del DME como combustible y que para algunas aplicaciones (como la combustión en turbinas de gas) no se requiere una eliminación severa de los subproductos de su síntesis (agua, metanol y otros oxigenados).

1.3.1.3. Fuente de H_2

El DME es interesante como fuente de H_2 , porque además de las comentadas ventajas de su obtención, almacenamiento y distribución, así como no toxicidad, la no existencia de enlace C-C y el alto contenido de hidrógeno (13 % en masa frente al 12.5 % del metanol) permite el reformado con vapor (SRD) a baja temperatura ($< 300 \text{ }^\circ\text{C}$), ligeramente superior a la del metanol (Hočevár y Summers, 2008). Estas características facilitan el uso para celdas de combustible PEM a bordo de un vehículo.

El reformado transcurre sobre un catalizador bifuncional, mediante la hidrólisis de DME en la función ácida, seguida por el reformado del metanol en la función metálica:

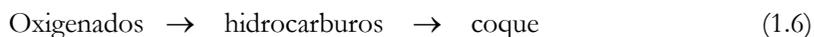


Además, tienen lugar las reacciones de gas de agua (WGS) y la no deseada de descomposición parcial de DME (Faungnawakij y cols., 2007a):



La sinergia de las etapas de hidrólisis y reformado, con alto rendimiento y selectividad de H_2 , minimizando la formación de CO (veneno para el ánodo en las celdas de combustible PEM), es alcanzada mediante la selección de las adecuadas funciones metálica y ácida del catalizador. La función metálica más utilizada es la de CuO-ZnO- Al_2O_3 (CZA) (Takeishi y Suzuki, 2004; Semelsberger y cols., 2005, 2006b,c; Kawabata y cols., 2006; Badmaev y cols., 2007; Feng y cols., 2009). Para mejorar la estabilidad de las funciones metálicas de Cu por encima de 300 °C, se ha propuesto la utilización de spinelas, habiéndose comprobado que una espinela de CuM_2O_4 (M= Fe, Mn, Cr, Ga, Al,...) muestra una estabilidad superior a la de la función metálica CuO-ZnO- Al_2O_3 (Faungnawakij y cols., 2007b, 2008a,b, 2010; Shimoda y cols., 2011). También se ha comprobado que la adición de Ni atenúa la sinterización del Cu, debido a que mejora la dispersión superficial y fortalece la interacción entre el Cu y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Wang y cols., 2010).

Por otro lado, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la función ácida más utilizada (Takeishi y Suzuki, 2004; Tanaka y cols., 2005; Faungnawakij y cols., 2007b, 2008a,b, 2010; Wang y cols., 2010). Destaca también el interés de la zeolita HZSM-5 como función ácida, si bien la ventaja de disminuir 100 °C la temperatura de reformado respecto a la correspondiente a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tiene como contrapartida la formación de hidrocarburos, lo que disminuye la producción de H_2 (Faungnawakij y cols., 2006, 2007a; Shimoda y cols., 2010) y potencia la formación de coque (Kawabata y cols., 2006):

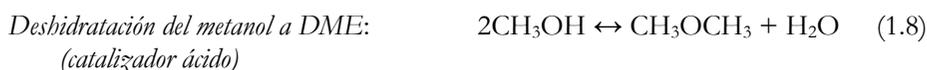
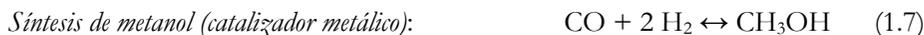


Se ha comprobado (Vicente y cols., 2013) que la desilicación de la zeolita HZSM-5 mediante tratamiento alcalino, resulta adecuada para minimizar la formación de coque en catalizadores con CZA como función metálica. Ereña y cols. (2013a,b) han propuesto como óptima la preparación del catalizador bifuncional por extrusión húmeda de las funciones CZA y HZSM-5 desilicada, al 50 % en masa, con una relación atómica de la función CZA (preparada por precipitación) Cu:Zn:Al= 45:45:10 y con la zeolita HZSM-5 desilicada por tratamiento durante 5 h con una solución de NaOH 0.4 M.

1.3.2. Síntesis de DME

1.3.2.1. Proceso convencional de dos etapas

Los procesos de primera generación implantados industrialmente para la síntesis de DME, consisten en dos etapas, que se realizan en dos reactores en serie:



Además, sobre el catalizador metálico tiene lugar también la reacción WGS (ec. (1.4)).

Hay numerosos licenciatarios de la tecnología de síntesis de metanol (Haldor Topsoe, Toyo, Lurgi, Davy Process Technology/Johnson Matthey, M.W. Kellogg, Mitsubishi, y Casale, entre otros). Es un proceso exotérmico, favorecido a relativamente alta presión y baja temperatura, y con tecnologías de reacción diferentes en función de la estrategia de eliminación del calor: reactores de lecho fijo adiabáticos en el caso de Haldor Topsoe, Toyo y Lurgi, y reactores *slurry* en el proceso LPMeOH de Air Products. Estas plantas son complementadas con una planta de deshidratación de metanol, que tienen también diferentes licenciatarios (Haldor Topsoe, Linde/Lurgi, Tyo Engineering, Uhde, Mitsubishi Gas Chemicals Company, China Southwestern, Research Institute of Chemicals Industry, and China Energy, entre otros). La deshidratación es un proceso en fase gas, exotérmico, que se realiza en el intervalo 1-2 MPa en reactores de lecho fijo adiabáticos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con temperatura de entrada de 220-250 °C y de salida de 300-350 °C (Fleisch y cols., 2012).

1.3.2.2. Síntesis en una etapa

El proceso de síntesis de DME en una etapa (Proceso STD) integra en el mismo reactor la síntesis de metanol (ec. (1.7)) y la deshidratación de éste a DME (ec. (1.8)). Sobre la función metálica también tiene lugar la reacción WGS (ec. (1.4)). En consecuencia, la estequiometría total ideal es:



La integración en el mismo reactor de la deshidratación del metanol reduce las limitaciones termodinámicas de la síntesis de metanol, que se ve desplazada. Esta sinergia del proceso integrado permite trabajar a mayor temperatura y con mayores

conversiones, a menor presión que la requerida en la síntesis de metanol, de forma que el proceso integrado tiene un coste de capital menor y una mayor eficiencia energética que el proceso de dos etapas. Además, se requiere una relación $H_2/CO = 1$, lo que facilita la valorización del gas de síntesis derivado de biomasa respecto a la síntesis de metanol, para la que la relación óptima es de 2 (Al-Dughaiter y de Lasa, 2014).

Diferentes compañías (Haldor Topsoe, Japan JFE Holdings Company, y Korea Gas Corporation (KOGAS), entre otras) han desarrollado tecnologías para la síntesis directa de DME en Asia, con unidades de demostración y con el objetivo de sustituir al proceso de dos etapas (Sun y cols., 2014a). La tecnología de Haldor Topsoe es una adecuación de la de síntesis de metanol, con una bancada de reactores adiabáticos de lecho fijo (Lee y cols., 2009). El sistema de reacción de KOGAS es una bancada de 4 reactores catalíticos de lecho fijo, encamisados con agua en ebullición, para eliminar el calor de reacción. La presión es de 6 MPa y la temperatura de entrada al reactor de 230 °C. En USA, se ha implantado la tecnología del reactor *slurry*, orientada a la producción de DME a escala media, para su uso como combustible de maquinaria pesada (www.oberonfuels.com). Además, Unitech Technologies está desarrollando en Australia un proceso con reactor fluidizado (www.unitech.com).

✓ *Catalizadores*

Entre las diferentes alternativas (Azizi y cols., 2014), la función metálica más utilizada en el catalizador bifuncional es la de $CuO-ZnO-Al_2O_3$ (CZA), utilizada convencionalmente para la síntesis de metanol y reacción de gas de agua (WGS) (Kim y cols., 2006; Mao y cols., 2006; Wang y cols., 2006), y cuyo comportamiento depende de la composición y método de preparación (Moradi y cols., 2007). La función ácida más utilizada es la $\gamma-Al_2O_3$ y también se han estudiado sílice-alúminas, zeolitas HZSM-5 (con baja relación SiO_2/Al_2O_3), NaHZSM-5, mordenitas, HY, ferrierita, HMCM-22, SAPOs y ZrO_2 (Aguayo y cols., 2005b; Ereña y cols., 2005a; Kim y cols., 2004; Jin y cols., 2007; Moradi y cols., 2008; Mao y cols., 2009).

La composición más adecuada del catalizador bifuncional corresponde a un exceso de la función ácida, que garantiza el desplazamiento de la deshidratación del metanol a DME (Azizi y cols., 2014). El estudio de la reacción con un catalizador base de $CuO-ZnO-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ ha permitido un conocimiento aceptable de los mecanismos de desactivación, identificando como principal causa la deposición de coque sobre los centros metálicos de $Cu-ZnO$ (Ereña y cols., 2008). El origen del coque es la condensación de los iones metoxi, intermedios tanto de la síntesis de

metanol como de la deshidratación. Sin embargo, utilizando una zeolita HZSM-5, ésta tiene un papel más relevante en la desactivación el coque, formado inicialmente en los centros ácidos (García-Trenco y cols., 2013). La desactivación del catalizador es un problema importante, por la limitación de la temperatura de regeneración (300 °C) para evitar la sinterización del Cu del catalizador (Sierra y cols., 2010a).

Para favorecer la sinergia de las etapas de reacción, los catalizadores del tipo “core shell” consisten en un núcleo central con la función metálica, que está encapsulada en un recubrimiento de menor espesor de la función ácida. Yang y cols. (2010) han utilizado partículas con CuO-ZnO-Al₂O₃ encapsuladas con un recubrimiento de zeolita HZSM-5. Los mismos autores (Yang y cols. 2011), para la alimentación de CO₂, utilizan como núcleo Cr-ZnO-silicalita. Pinkaew y cols. (2013) encapsulan Cr-ZnO con SAPO-46 para la síntesis con CO₂. Zha y cols. (2012) encapsulan CuO-ZnO-Al₂O₃ con sílice-alúmina amorfa (ASA), utilizando diferentes aminas como templates y estudiando el efecto de las variables de preparación (pH y relación SiO₂/Al₂O₃) de la ASA. Ding y cols. (2015), mediante simulación teórica, utilizando resultados cinéticos de la bibliografía para cada una de las etapas de reacción, han determinado notables aumentos en el rendimiento y selectividad de DME utilizando un catalizador “core shell” de CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5. Nie y cols. (2012) utilizan una conformación diferente y encapsulan la función ácida (zeolita HZSM-5), recubriéndola con la función metálica (CuO-ZnO).

✓ Reactores

El diseño de los reactores está condicionado por la exotermicidad del proceso. Hu y cols. (2008) han simulado un reactor de lecho fijo multitubular (4177 tubos, de 5.8 m y 38 mm de diámetro interno), con refrigeración mediante agua en ebullición, manteniendo la temperatura en el intervalo 220-260 °C, para la producción de 100 mil t año⁻¹. Omata y cols. (2009) han optimizado el perfil decreciente de temperatura en el reactor. Otros autores plantean resolver el problema de la exotermicidad del proceso, integrándolo con otro endotérmico (deshidrogenación de ciclohexano) (Vakili y cols., 2011; Khademi y cols., 2011). Si bien el reactor de lecho fluidizado es adecuado para mejorar la transmisión de calor, sin embargo, los estudios de diseño son limitados (Kumar y Srivastava, 2010).

Una iniciativa interesante en el diseño del reactor, en fase de desarrollo experimental, es la de utilizar un reactor de membrana externa, para separar el H₂O del medio de reacción (Diban y cols., 2013a,b). Allahyari y cols. (2015) han explorado las posibilidades de un microrreactor de multicanales con un catalizador nanoestructurado de CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5.

1.3.2.3. Incorporación de CO₂ en la alimentación

Las estrategias de valorización del CO₂ a gran escala van encaminadas a su utilización como reactante en procesos electroquímicos y catalíticos, capaces de activar la estable estructura del CO₂ (Ganesh, 2013; Homs y cols., 2013; Olajire, 2013) (Figura 1.15).

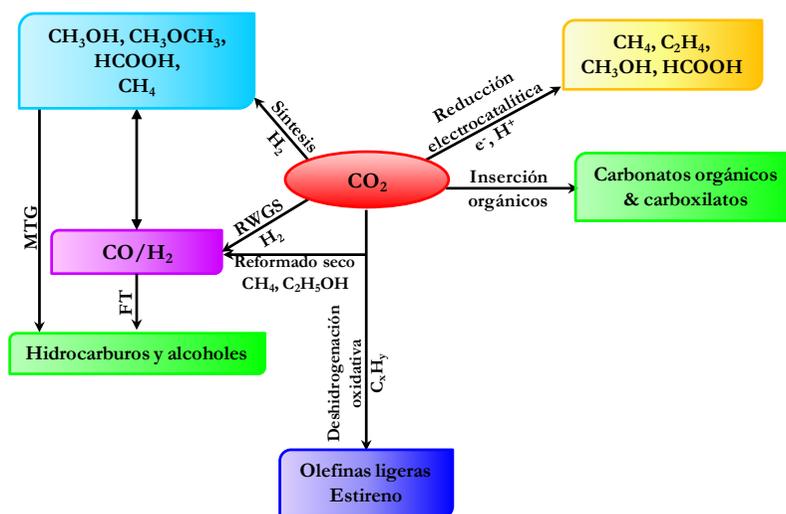


Figura 1. 15. Rutas catalíticas y electrocatalíticas para la obtención de combustibles y materias primas a partir de CO₂ (Homs y cols., 2013).

Olah y cols. (2009) fueron pioneros para considerar que el proceso de síntesis de DME en una etapa es clave para la valorización del CO₂ a gran escala y, por consiguiente, para contribuir a atenuar el efecto del cambio climático, en particular si el CO₂ es co-alimentado con el gas de síntesis derivado de la biomasa lignocelulósica (Figura 1.16).

La co-alimentación de CO₂ junto con el gas de síntesis (CO+H₂) en la síntesis de DME en una etapa, requiere considerar, además de las reacciones de las ecs. (1.4), (1.7) y (1.8), la hidrogenación del CO₂:



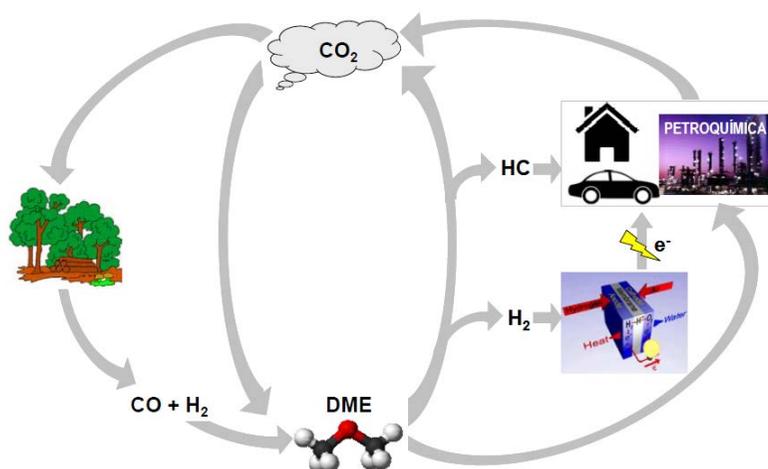


Figura 1. 16. El papel del DME en la valorización del CO₂ (Olah y cols., 2009).

La comprobación experimental de que la incorporación de CO₂ en la alimentación disminuye el rendimiento de DME (Qi y cols., 2001; Sun y cols., 2004; Ereña y cols., 2005b), se atribuyó a la elevada concentración de H₂O en el medio de reacción (generada como producto), que se adsorbe en los centros ácidos y metálicos. La hidrofiliidad de la γ -Al₂O₃, con la consiguiente adsorción de agua, exige un mayor contenido de esta función en el catalizador para que la deshidratación del metanol no esté limitada. Con objeto de reducir este problema, para la síntesis con CO₂ se han utilizado zeolitas HZSM-5 con diferentes tratamientos para moderar su fuerza ácida (Ereña y cols., 2005a,b; García-Trenco y cols., 2012; Zhang y cols., 2013), y otras funciones ácidas, como silicoaluminofosfatos. Liu y cols. (2013) proponen un catalizador de CuO-Fe₂O₃-ZrO₂/HZSM-5, donde el Fe₂O₃ aumenta la estabilidad del CuO y es menos hidrofílico que el ZnO, y el ZrO₂ desempeña la función de promotor estructural, aumentando la reducibilidad de los centros de Cu.

Ereña y cols. (2011) han propuesto un modelo cinético basado en el anterior de Aguayo y cols. (2007), para la síntesis de DME a partir de CO₂ e H₂ sobre un catalizador de CuO-ZnO-Al₂O₃/ γ -Al₂O₃. En este modelo se hace hincapié en la importancia de la concentración de H₂O en el medio de reacción, que por un lado atenúa la velocidad de las dos etapas de reacción, pero por otro, tiene el efecto positivo de atenuar la deposición de coque, al controlar la formación de iones metoxi, intermedios activos en la formación de los primeros hidrocarburos precursores del coque (Sierra y cols., 2011).

Ateka (2014) ha realizado varias contribuciones para favorecer el secuestro del CO_2 . Así, ha mejorado la configuración del catalizador bifuncional, utilizando como función metálica Cu-ZnO-MnO o Cu-ZnO-ZrO₂ y como función ácida el silicoaluminofosfato SAPO-18, sustituyendo a las funciones de Cu-ZnO-Al₂O₃ y γ -Al₂O₃, que eran las más utilizadas. El modelado cinético del proceso, realizado con diferentes contenidos de CO_2 en la alimentación, ha puesto de manifiesto la poca contribución de la etapa de la ec. (1.10) a la formación de DME, lo que pone de manifiesto: i) la dependencia directa de la velocidad de formación de DME respecto a la concentración de CO en el medio de reacción (ec. (1.7)); ii) el papel fundamental de la reacción WGS inversa (ec. (1.4) inversa) para valorizar el CO_2 mediante este proceso. Este resultado es acorde con la comprobación de la mejora de la actividad observada por Arena y cols. (2009), incorporando Mn como promotor, que genera la formación de un *spinel* óxido de Cu-Mn, con gran actividad en la reacción WGS inversa.

Por otro lado, la simulación del proceso ha permitido establecer un mapa de operación, determinando las condiciones, que como las de la Figura 1.17 permiten alcanzar un secuestro positivo del CO_2 , de forma que el proceso es un sumidero de este gas de efecto invernadero a la vez que se genera DME. Otras contribuciones, en este caso en el diseño del reactor, han sido la comprobación (mediante simulación) del aumento de la capacidad de secuestro del proceso con estrategias como la recirculación de la corriente de productos y la utilización de un reactor con membrana externa semipermeable al H_2O generada (Ateka, 2014).

Recientemente, Qin y cols. (2015) han propuesto un modelo cinético, con bases mecanísticas, para un catalizador de CuO-Fe₂O₃-ZrO₂/HZSM-5.

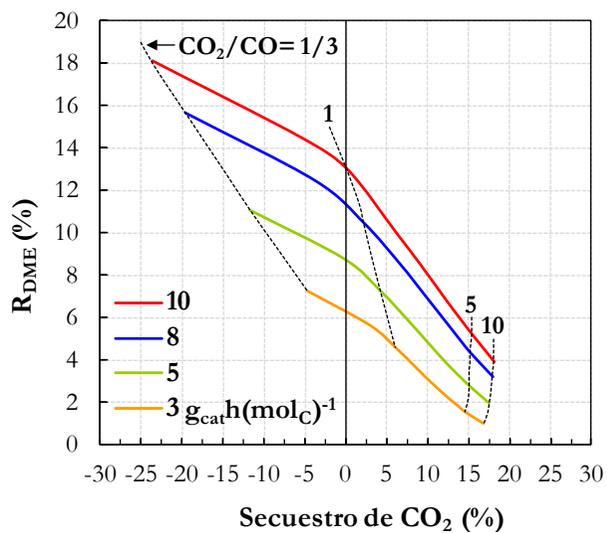


Figura 1. 17. Condiciones (relación CO₂/CO en la alimentación y tiempo espacial), para un secuestro positivo de CO₂ en la síntesis de DME.

1.4. FUNDAMENTOS DE LA TRANSFORMACIÓN DE DME EN OLEFINAS

El interés de la transformación de DME en olefinas (proceso DTO) surge por las ventajas de la síntesis de DME respecto a la síntesis de metanol, que se han comentado en el Apartado 1.3.2, y por el consiguiente auge de esta síntesis desde fuentes alternativas al petróleo.

El principal referente industrial de la transformación de DME en olefinas es la etapa final del proceso MTO de Lurgi, que se realiza en reactor de lecho fijo adiabático, con catalizador de zeolita HZSM-5 y transformando la mezcla metanol/DME/agua, producida por la deshidratación del metanol en la primera etapa del proceso (Koempel y Liebner, 2007; Khadzhiev y cols., 2008). También se ha trabajado en la transformación de DME a gran escala en el marco de la investigación en China, que ha dado lugar a la implantación industrial del proceso DMTO, descrito en el Apartado 1.2.1.2. Sin embargo, la información publicada sobre este proceso corresponde a la alimentación de metanol y a un catalizador de SAPO-34 (Tian y cols., 2015), y no se han publicado resultados sobre los ensayos a gran escala con DME como alimentación.

La información sobre la transformación de DME en olefinas, procede fundamentalmente del campo académico. En los estudios fundamentales pioneros sobre el mecanismo de reacción de los procesos MTG y MTO sobre catalizador de zeolita HZSM-5, se consideró generalmente que el DME tiene un comportamiento similar al del metanol, con el que alcanza el equilibrio rápidamente en las condiciones del proceso MTO. Los estudios tuvieron como objetivo determinar los primeros intermedios reactivos que están adsorbidos en los centros ácidos y así explicar la formación del primer enlace C-C, bien mediante iones oxonio formados por adsorción del metanol y DME (Van den Berg y cols., 1981) o por radicales metilo, formados por descomposición térmica del DME y que son estabilizados en los centros ácidos de la zeolita (Clarke y cols., 1986).

Los trabajos experimentales de transformación de DME en olefinas son menos numerosos que los correspondientes al proceso MTO y el objetivo ha sido: i) relacionar la distribución de productos con posibles mecanismos de reacción, que a su vez son justificados con el análisis por técnicas espectroscópicas de intermedios de reacción (Chang, 1988; Chang y cols., 1989; Hutchings y Hunter, 1990; Yamazaki y cols., 2012; Ilias y Bhan, 2014), ó ii) la comparación de catalizadores y el conocimiento del efecto sobre el comportamiento cinético de las propiedades (estructura porosa y acidez) del SAPO-34 (Cui y cols., 2013), zeolita HZSM-5 (Al-Dughaiher y de Lasa, 2014) y otros catalizadores, como las zeolitas MCM-48 (Park

y cols., 2014) y EU-1 (Ahmed y cols., 2015), y catalizadores compuestos como el SAPO-34/ZrO₂ (Lee y cols., 2014). En cualquier caso, se mantienen muchas incertidumbres sobre el mecanismo de reacción y sobre las diferencias respecto al proceso MTO.

1.4.1. Etapas del mecanismo de reacción

A continuación se exponen de forma resumida las principales etapas del mecanismo de reacción con DME como reactante, centrándonos en la información de la bibliografía, que, como ya se ha comentado, corresponde principalmente a los estudios sobre el mecanismo de reacción en los procesos MTG y MTO.

1.4.1.1. Formación y reactividad de los iones metoxi

La reactividad del DME está asociada a la formación de las especies superficiales metoxi, por adsorción en los centros Brønsted (grupos OH esqueléticos) (Figura 1.18a) con liberación de metanol. A su vez, el metanol genera especies metoxi, con liberación de H₂O (Figura 1.18b). La formación de iones metoxi desde DME sobre zeolitas ácidas ha sido comprobada por diferentes autores mediante espectrofotometría FTIR y espectroscopía RMN (Forester y cols., 1986; Forester y Howe, 1986; Cheung y cols., 2006; Jiang y cols., 2006). Estas especies metoxi pueden considerarse como un catión metilcarbonio (metiloxonio) incipiente (Ono y Mori, 1981).

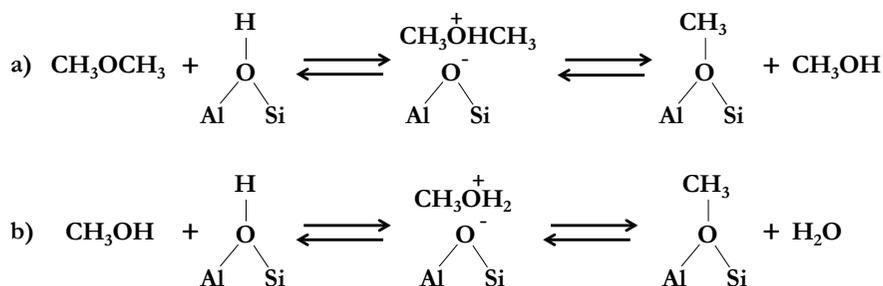


Figura 1. 18. Formación de iones metoxi desde DME (a) y metanol (b).

Gayubo y cols. (1996a) explican la formación de las olefinas como primeros productos en la fase gas, a partir de metanol, mediante un mecanismo de propagación (metilación) de los iones metoxi u oxonio (sucesivamente, metil-oxonio, metil-etil-oxonio, metil-isopropil-oxonio, metil-tercbutil-oxonio,...), y la descomposición de estos iones para liberar las correspondientes olefinas (etileno, propileno, isobuteno,...) (Figura 1.19). Este esquema puede servir para explicar la continuidad hacia la formación de olefinas de los iones metoxi formados en los esquemas de la Figura 1.18.

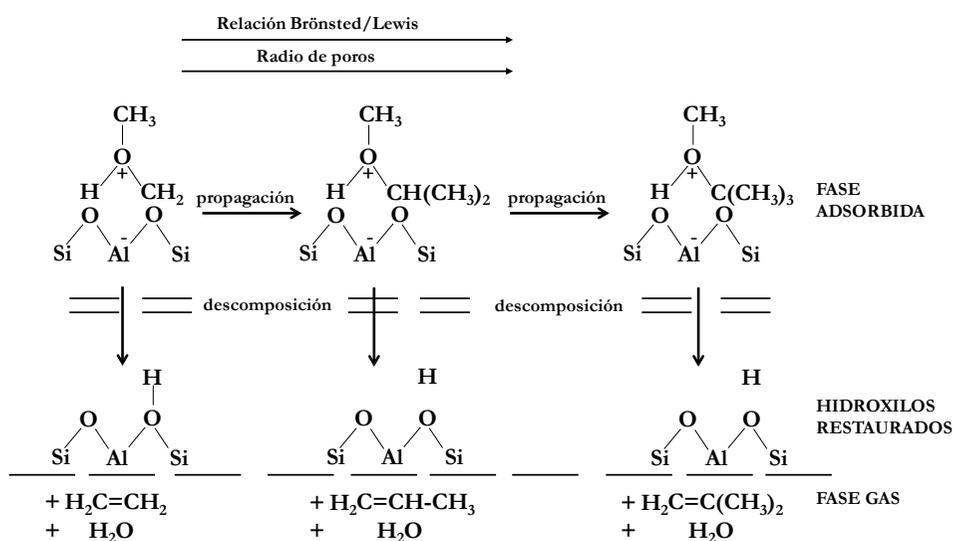


Figura 1. 19. Etapas de formación de olefinas por propagación-descomposición de iones oxonio (Gayubo y cols., 1996a).

Como los iones oxonio y las olefinas liberadas tienen un volumen creciente, Gayubo y cols. (1996a) justifican la diferente naturaleza de la olefina observada en la fase gas en diferentes condiciones de reacción, considerando las siguientes circunstancias: i) la estructura de los microporos, que condiciona selectivamente la formación de los iones oxonio y limita su propagación, así como la difusión de las olefinas liberadas; ii) la reacción de centros Brønsted/Lewis, debido a que son los primeros los activos en la propagación de los iones oxonio; iii) la densidad de los centros Brønsted, que disminuye la estabilidad de los iones oxonio, aumentando la frecuencia de su descomposición, lo que favorece la formación de olefinas de menor tamaño.

1.4.1.2. Reacciones secundarias de conversión de olefinas

En las condiciones de reacción de los procesos MTG, MTO y DTO tiene lugar la oligomerización-craqueo de las olefinas, que tienen el papel de intermedios. En el esquema de la Figura 1.20 tiene lugar la oligomerización de una olefina $A_n^=$ con un ión carbenio con m átomos de carbono (R_m^+) y las posteriores: β -escisión y transferencia de hidrógeno. Estas etapas son determinantes para establecer la distribución final de las olefinas, la cual estará condicionada por: i) el tamaño de los microporos del catalizador, cuyo aumento favorece la oligomerización y difusión de olefinas de mayor tamaño; ii) la densidad y fuerza ácida de los centros, que favorecen el craqueo en mayor medida que la oligomerización.

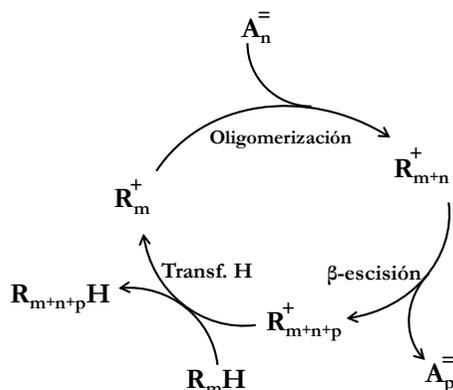


Figura 1. 20. Etapas de oligomerización-craqueo de una corriente de olefinas ligeras $A_n^=$.

Atendiendo a la importancia del tamaño de los poros del catalizador en las etapas de propagación-descomposición de iones oxonio (Figura 1.19) y de oligomerización-craqueo de olefinas (Figura 1.20), la mayor severidad de la selectividad de forma del SAPO-34 justifica su limitación para la selectividad de propileno, con el etileno como producto mayoritario, y que esta selectividad sea mayor en la zeolita HZSM-5 o en otro SAPO-n, como el SAPO-18, con menores restricciones estéricas y difusionales, para valores similares de la acidez (Aguayo y cols., 2005a).

Además, tendrán lugar otras reacciones secundarias, de alquilación, isomerización y reacciones de transferencia de hidrógeno, dando lugar estas últimas a la formación de aromáticos y coque. Los aromáticos son progresivamente

condensados, constituyendo el coque que queda ocluido en los microporos del catalizador y motivando su desactivación. Por otro lado, las parafinas de cuatro y más átomos de carbono formadas por transferencia de hidrógeno, son susceptibles de craqueo en las condiciones del proceso MTO, intensificando la producción de olefinas ligeras, lo que es importante en el proceso MTO aumentando la temperatura por encima de 450 °C (Mier y cols., 2010a).

El craqueo de parafinas transcurre mediante dos mecanismos: i) el clásico (también denominado mecanismo bimolecular o por iones carbenio), y; ii) el protolítico (no clásico, de Haag Dessau, monomolecular o por iones carbonio). La contribución relativa de ambos depende de las condiciones de operación y de las características del catalizador, que hacen que predomine uno de los mecanismos (Babitz y cols., 1999; Kotrel y cols., 2000). Según el mecanismo clásico (Figura 1.21) se propaga una cadena por los iones carbenio. Un ión carbenio abstrae hidrógeno (un ión hidruro) desde una parafina, formando otro ión carbenio, el cual craquea por β -escisión (ruptura de un enlace C-C localizado en posición β respecto al C cargado positivamente), liberando una olefina.

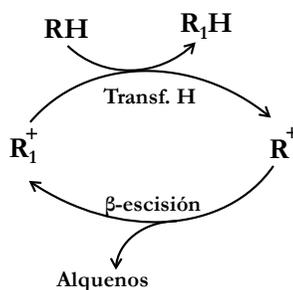


Figura 1. 21. Mecanismo clásico (bimolecular) de craqueo de una parafina (RH).

El mecanismo protolítico (Figura 1.22) (Haag y cols., 1991; Castaño y cols., 2010) se inicia con el ataque de un protón de un centro Brönsted a un enlace bien C-C o bien C-H. El resultado es un ion carbonio pentacoordinado, que sufre una protólisis para dar, bien una parafina más corta y un complementario ion carbenio adsorbido, o bien H_2 y el ion carbenio del reactante original (deshidrogenación protolítica). Desde el ion carbenio resultante adsorbido en la superficie, se desorbe una olefina, la cual es susceptible de isomerizarse, craquearse por β -escisión o saturarse por una transferencia de hidrógeno desde una molécula de reactante. En cualquier caso, liberando el protón del catalizador.

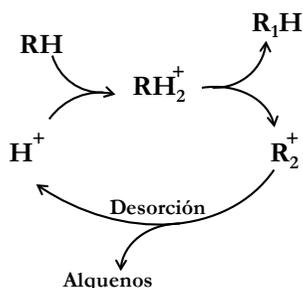


Figura 1. 22. Mecanismo protolítico (monomolecular) de craqueo de una parafina (RH).

Las olefinas son también craqueadas por estos dos mecanismos, dando lugar a olefinas menores. Ahora bien, las olefinas son mejores aceptoras de protones que las parafinas, y de hecho su velocidad de craqueo es muy superior a la de las parafinas con el mismo número de átomos de C (20 veces para C_5 y aumentando con el número de átomos de C, hasta 3000 veces para C_8 , sobre zeolita HZSM-5 a $510\text{ }^\circ\text{C}$) (Buchanan y cols., 1996).

En el craqueo de parafinas y olefinas, la selectividad de olefinas ligeras se favorece con el mecanismo protolítico, y por tanto, minimizando las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno. Para ello, debe considerarse que el mecanismo de craqueo controlante depende del número de átomos de carbono del reactante, de las condiciones de reacción, de la selectividad de forma del catalizador y de sus propiedades ácidas (densidad superficial, fuerza ácida de los centros y relación Brönsted/Lewis). Es relevante que el craqueo protolítico requiere centros Brönsted, mientras que el mecanismo clásico no (Kissin, 1998; Babitz y cols., 1999). Ahora bien, diferentes autores (Krannila y cols., 1992; Lercher y cols., 1994; Narbeshuber y cols., 1995), atendiendo a la evolución de la distribución de productos en el craqueo, sostienen que el mecanismo predominante es el protolítico para valores bajos de la conversión y que la importancia del mecanismo clásico aumenta al aumentar la conversión.

1.4.2. Mecanismo de pool de hidrocarburos

Como respuesta a la controversia sobre los posibles mecanismos de formación del primer enlace C-C en el proceso MTO y sobre las etapas de formación de las olefinas como productos primarios y su interconversión, Dahl y Kolboe (1993, 1994) establecieron el mecanismo denominado “pool de hidrocarburos” ($(CH_2)_n$ en

la Figura 1.23), que actúan como intermedios para la formación tanto de cada una de las olefinas ligeras, como de parafinas y coque. Estos autores hicieron hincapié en la comprobación experimental del papel de la co-alimentación de olefinas ligeras para activar este mecanismo y el carácter autocatalítico de la formación de las olefinas.

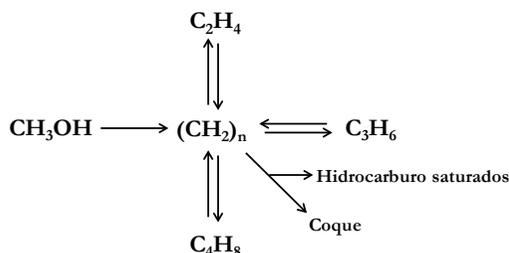


Figura 1. 23. Mecanismo de “pool de hidrocarburos” para la formación de productos en el proceso MTO (Dahl y Kolboe, 1993 y 1994).

Este mecanismo, de carácter conceptual, se concretó con la comprobación de la existencia (como intermedios) de anillos bencénicos poli-sustituídos (polimetilbencenos), o cationes metilbencénicos. Según el esquema propuesto por Guisnet y cols. (2000) (Figura 1.24), las olefinas son liberadas desde estas estructuras que continuamente reciben la adición de metanol y DME, lo que corresponde a un mecanismo de metilación de aromáticos. La evidencia de estas estructuras como intermedios se obtuvo mediante estudios espectroscópicos, inicialmente con catalizadores de SAPO-34 y de zeolita H-beta (Song y cols., 2000; Arstad y Kolboe, 2001a,b), que tienen unas cajas de intersección entre canales que permiten la ubicación estable de los polimetilbencenos.

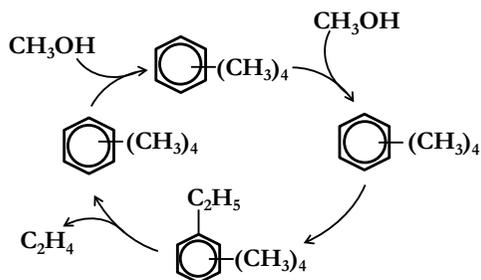


Figura 1. 24. Ruta de metilación-desalquilación de aromáticos, con la formación de etileno por reacción de metanol con polimetilbencenos como intermedios (Guisnet y cols., 2000).

Svelle y cols. (2006) y Bjørgen y cols. (2007) han establecido el mecanismo de “doble ciclo”, para explicar la formación de olefinas sobre zeolita HZSM-5, donde está dificultada la formación de los polimetilbencenos respecto al SAPO-34 y zeolita H-beta, por la no existencia de cajas que faciliten su ubicación, y donde por consiguiente la ruta de metilación-craqueo de olefinas (Figura 1.25) es más importante que la de metilación-desalquilación de aromáticos (Figura 1.24). La formación de olefinas es consecuencia de la integración de los dos ciclos o rutas. En el esquema de la Figura 1.26, en el ciclo I el etileno es formado desde el polimetilbenzeno formado por la ruta de metilación-desalquilación de los aromáticos, mientras que en el ciclo II, se forman el propileno y olefinas superiores por la ruta de metilación-craqueo de olefinas. La integración tiene lugar por la generación de aromáticos por ciclación de las olefinas C^{3+} formadas en el ciclo II (más reactivas que el etileno), a naftenos y posterior transferencia de hidrógeno. La presencia de estos aromáticos activa el ciclo I y las olefinas activan el ciclo II. Además, la formación de especies cíclicas desde olefinas está bien establecida para la zeolita HZSM-5 (Vandichel y cols., 2010), con un papel clave del propileno, que dimeriza para formar un 2-hexilcarbenio, como intermedio del metilciclopentano, precursor de los aromáticos.

En el ciclo de metilación-desalquilación de los polimetilbencenos, la formación de olefinas tiene lugar a su vez por dos mecanismos o efectos diferentes de la metilación (Ilias y Bhan, 2014): i) contracción del anillo para formar una cadena lateral, ii) expansión del anillo. Jang y cols. (2013) han identificado la presencia mayoritaria de polimetilbencenos con 4-6 grupos metilo, con el 1,2,4,5-tetrametilbenzeno como el más activo.

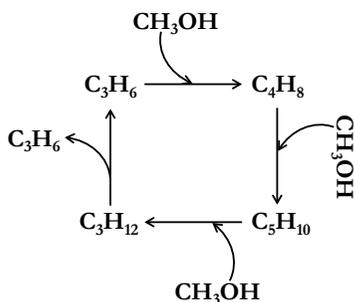


Figura 1. 25. Ruta de metilación-craqueo de olefinas sobre zeolita HZSM-5 (Bjørgen y cols., 2007).

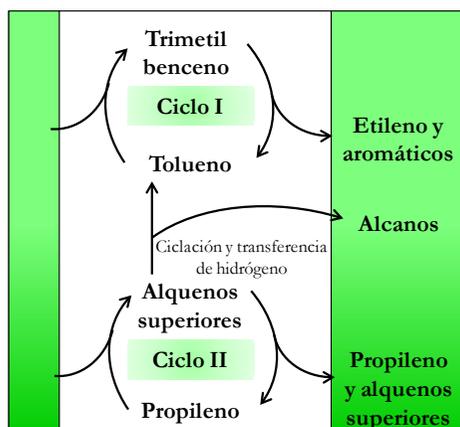


Figura 1. 26. Mecanismo de “doble ciclo” para la obtención de olefinas a partir de metanol sobre zeolita HZSM-5 (Bjørger y cols., 2007).

La importancia relativa de cada uno de los dos ciclos depende de la severidad de la selectividad de forma, y para la zeolita HZSM-5, dada la dificultad estérica de conformación de los polimetilbencenos, es más importante el ciclo de metilación-craqueo de olefinas (Li y cols., 2011b; Sun y cols., 2014b), aunque también debe considerarse que la distribución de olefinas en la corriente de productos depende de la diferente topología del catalizador, que afecta a la difusividad de estas olefinas en sus microporos (Wang y cols., 2013b). Por otro lado, Wang y cols. (2014) han comprobado que para la zeolita HZSM-5 de las dos rutas de metilación de los aromáticos es más importante la de contracción del anillo. También para el SAPO-34, Wang y cols. (2012, 2013c) a partir de cálculos basados en la teoría de densidad funcional, determinaron que es más relevante el papel del ciclo de metilación-craqueo de las olefinas, cuyas etapas conducentes a la formación de las olefinas tienen menores barreras de energía que las del ciclo de metilación-desalquilación de aromáticos, el cual se considera que es secundario para la formación de olefinas. En consecuencia, estos autores justifican la importancia de las etapas de metilación, isomerización, craqueo, desproporciónación, transferencia de hidrógeno y ciclación, basándose en la capacidad de formación de iones carbenio intermedios a partir de las olefinas.

El mecanismo de *pool* de hidrocarburos explica razonablemente el carácter autocatalítico del proceso MTO, que entre sus características tiene la existencia de un periodo de iniciación, cuya duración es mayor cuanto mayor es la severidad de forma del catalizador y cuando las condiciones de reacción son propias de una menor velocidad de reacción (Aguayo, 2005c; Gayubo, 2005a, 2007; Wei y cols.,

2007a). Así, el aumento de la temperatura y en particular la disminución del contenido de H₂O en el medio, contribuyen a disminuir la duración de este periodo de iniciación. En este sentido, el periodo de iniciación es requerido para aumentar la cantidad de intermedios activos retenidos (polimetilbencenos) o adsorbidos (olefinas).

En el mecanismo de *pool* de hidrocarburos, la rápida formación de coque en los catalizadores con severa selectividad de forma (SAPO-34 o SAPO-18), tiene como principales precursores los propios polimetilbencenos retenidos. Mediante estudios espectroscópicos, Jiang y cols. (2007) han comprobado la evolución de los polimetilbencenos sobre el SAPO-34 hasta aromáticos policíclicos, como polimetilnaftalenos, polimetilantracenos y hasta estructuras grafiticas. Park y cols. (2008) han llegado a una conclusión similar para mordenitas.

Mores y cols. (2008) han estudiado con diferentes técnicas espectroscópicas (UV/VIS y fluorescencia confocal) el efecto de la arquitectura de los canales cristalinos, justificando la desactivación más rápida del SAPO-34 que la de la zeolita HZSM-5, debido a que los polimetilbencenos quedan fácilmente retenidos en las cajas de los canales cristalinos, mientras que la estructura de los canales de la zeolita HZSM-5, sin cajas en las intersecciones, facilita la difusión de los precursores del coque hacia el exterior de los cristales. Esta diferente topología explica la formación de aromáticos más condensados en el SAPO-34 (Jang y cols., 2012). Además, para la desactivación de la zeolita HZSM-5 tiene que tenerse en cuenta que el ciclo predominante es el de metilación-craqueo de olefinas y con esta consideración, Sun y cols. (2014b) proponen que la formación de coque transcurre mediante dos rutas competitivas, desde metanol y desde las olefinas, dando lugar a dos tipos de coque, de los cuales el más desactivante (presumiblemente oxigenado) es el formado a partir del metanol.

1.4.3. Diferencias entre los procesos DTO y MTO

Los estudios experimentales de la obtención de olefinas, con metanol o DME como alimentación, han dado lugar a resultados de difícil comparación, porque la conversión no está definida de forma normalizada. Algunos autores no observan diferencias significativas (Chen y cols., 1999; Hirota y cols., 2010). Li y cols. (2014a) observan sobre SAPO-34 un mayor rendimiento de propileno alimentando DME, así como una menor desactivación, si bien la conversión es menor, lo que es atribuido por los autores a la menor concentración de metanol, que es considerado por ellos el principal reactante. A elevada temperatura, la diferencia de los resultados con los dos oxigenados es muy pequeña, lo que es atribuido a la rápida formación de

metanol por hidrólisis del DME. Ghavipour y cols. (2014), también para SAPO-34, hacen hincapié en la mayor formación de metano desde DME, por descomposición térmica de este, y en el menor rendimiento de olefinas, que atribuyen a la menor desactivación del catalizador. Como se comentará a continuación, algunas de las apreciaciones de estos autores no se sustentan en los estudios académicos de reactividad de ambos oxigenados.

1.4.3.1. Mecanismo de reacción

Si bien generalmente se ha considerado en el proceso MTO que la transformación del metanol y del DME transcurre mediante las mismas etapas, descritas en el Apartado 1.4.1, caben apuntar algunas características que diferencian el comportamiento del DME. En primer lugar, en la etapa de formación de iones metoxi, como primeros intermedios activos (Figura 1.18), Forester y Howe (1987) apuntan una mayor afinidad del DME por los protones de la zeolita HZSM-5 y por tanto una mayor capacidad de formación del catión trimetiloxonio $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+$ desde menor temperatura.

Por otro lado, dada la complejidad del mecanismo de doble ciclo (Figura 1.26), la importancia relativa de los ciclos y por tanto la conversión y distribución de productos, se verá afectada por las condiciones de reacción. La diferente capacidad de metilación del metanol y DME, tanto de las olefinas como de los aromáticos intermedios, afectará presumiblemente a la evolución de este mecanismo. Tal como han observado Ilias y Bhan (2012) e Ilias y cols. (2013) para la zeolita HZSM-5, el aumento de la conversión de DME a temperatura constante (350 °C) favorece el ciclo de intermedios aromáticos, mientras que a conversión constante el aumento de temperatura favorece el ciclo con olefinas como intermedios (Ilias y cols., 2013). Además, Ilias y Bhan (2014) mediante estudios de co-alimentación de DME y aromáticos, marcados con isótopos de ^{13}C , han determinado que de las rutas de metilación-desalquilación de aromáticos, la principal es la de contracción del anillo, siendo el 1,2,4,5-tetrametilbenceno el polimetilbenceno predominante en el mecanismo.

Merece una atención especial, la constatación para zeolita HZSM-5 de que el DME además de mediante los dos ciclos que constituyen el *pool* de hidrocarburos, interviene en la formación de propileno mediante una ruta directa. Yamazaki y cols. (2012) han explicado con espectrofotometría FTIR sus resultados experimentales de rápida formación de propileno (antes de la estabilización de la etapa de iniciación), mediante una reacción directa del DME con las especies metoxi (Figura 1.27). Esta

formación directa de propileno además activará los ciclos del mecanismo de *pool* de hidrocarburos.

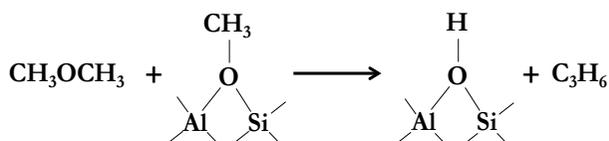


Figura 1. 27. Formación directa de propileno desde DME y especies metoxi (Yamazaki y cols., 2012).

Esta ruta directa de formación de olefinas desde DME es acorde con los resultados de otros autores. Li y cols. (2014b) han comprobado mediante reacciones sucesivas de pulsos con el catalizador SAPO-34, que el DME es más reactivo inicialmente que el metanol, si bien su conversión alcanza un valor máximo menor. Mediante análisis FTIR y de cálculo basado en la teoría de densidad funcional, sostienen la existencia de un mecanismo directo de reacción del DME con los grupos metoxi, para formar cationes metoximetil ($\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$), que actúan como intermedios para dar 1,2-dimetoxietano o 2-metoxietanol, por reacción con moléculas de DME o metanol. Estos compuestos son metilados por grupos metoxi para dar diferentes cationes oxonio, los cuales siguen etapas de descomposición, desprotonación y metilación, para dar lugar a la formación de propileno como principal producto hidrocarbonado primario.

1.4.3.2. Contenido de agua en el medio

El contenido de H_2O en el medio de reacción tiene un efecto relevante en el proceso MTO, comprobándose que su presencia contribuye a aumentar la selectividad de olefinas y a disminuir la formación de coque (Wu y cols., 2013; Tian y cols., 2015), aunque a este tema se le ha dado una importancia menor en los estudios académicos, tal vez porque el H_2O tiene un efecto complejo y porque su contenido es diferente según las condiciones de reacción, dado que el H_2O es producto de la etapa inicial de formación de iones metoxi desde metanol (Figura 1.18b).

Así, en primer lugar en el proceso MTO la presencia de H_2O en el medio modifica las concentraciones de DME y de metanol correspondientes al equilibrio termodinámico, lo que tendrá una notable incidencia, dada la diferente reactividad los dos oxigenados, como se ha comentado. Por otro lado, la presencia de H_2O

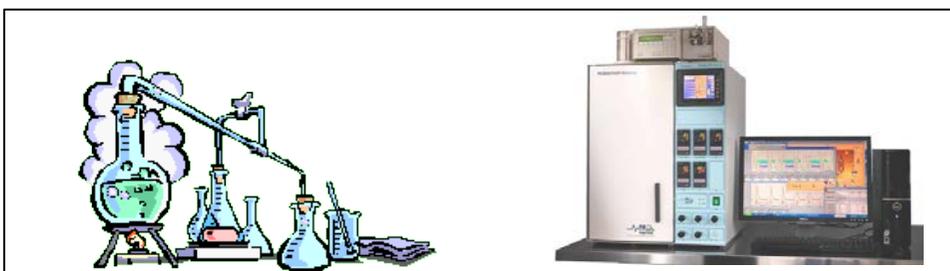
disminuye la concentración de especies metoxi, liberando metanol y el centro ácido (Figura 1.18b) (Batova y cols., 2013).

Además, para explicar el efecto del H₂O de disminución de la conversión, se da generalmente la explicación de que atenúa la actividad de los centros ácidos para protonar el metanol y el DME, por lo que este efecto se confunde con el de la desactivación (cuya causa es el bloqueo de los centros por deposición de coque). Sin embargo, en las condiciones del proceso MTO este papel del H₂O sobre los centros ácidos puede ser más complejo, porque la presencia de H₂O presumiblemente modificará el equilibrio entre centros Brønsted y Lewis, con el doble efecto de aumentar la presencia de los primeros, pero disminuyendo su actividad de protonación. Chen y cols. (2014b) han comprobado que este efecto de la presencia de H₂O puede ser favorable o desfavorable a la activación del enlace C-H en el craqueo de isobutano, dependiendo de la concentración de H₂O.

Por otro lado, está bien establecido que la presencia de H₂O atenúa la formación de coque (Benito y cols., 1996a; Aguayo y cols., 1997), si bien como causa de esta atenuación confluyen varias circunstancias: i) la disminución de la concentración de metanol en el medio; ii) la capacidad de desorción de los precursores del coque al competir con ellos en su adsorción sobre los centros ácidos; iii) la moderación de la fuerza ácida de los centros, disminuyendo la presencia de centros fuertemente ácidos, principales responsables de la formación de coque. Además, se ha comprobado la necesidad de considerar el efecto de la concentración de H₂O tanto en el modelo cinético del proceso MTO a tiempo cero (atenuando la velocidad de las etapas de reacción), como en la atenuación de la cinética de desactivación, para catalizadores de SAPO-34 (Gayubo y cols., 1999; Gayubo y cols., 2000), SAPO-18 (Gayubo y cols., 2005b, 2007) y zeolita HZSM-5 (Gayubo y cols., 2002, 2004; Aguayo y cols., 2010; Mier y cols., 2011). Hay también opiniones sobre el diferente papel del H₂O según sea formada en la deshidratación del metanol o bien co-alimentada, lo que aumenta la dificultad para interpretar los resultados (Hirota y cols., 2010).

Atendiendo a estas consideraciones sobre el papel del H₂O, en la transformación de DME alimentado puro, el contenido de H₂O en el medio de reacción será muy inferior al correspondiente a la transformación de metanol, para la misma conversión, por lo que cabe esperar una mayor velocidad de reacción inicial y presumiblemente una desactivación por coque más rápida.

EXPERIMENTAL



2. EXPERIMENTAL

En este capítulo se explica la metodología de preparación de los catalizadores (Apartado 2.1), las técnicas utilizadas para su caracterización (Apartado 2.2), y los equipos y procedimientos de reacción y de análisis de los productos, que se han utilizado en la transformación de DME y en algunos experimentos de transformación de metanol en hidrocarburos (Apartado 2.3).

2.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Se han preparado dos familias de catalizadores: a) de silicoaluminofosfatos (SAPO-n), SAPO-34 y SAPO-18, y; b) de zeolitas HZSM-5, con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, e impregnadas con P y K. El método de preparación consta de dos etapas: i) síntesis de la fase activa, y; ii) síntesis del catalizador final, mediante aglomeración de cada fase activa con un aglomerante (binder) y un material inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Como aglomerante se han utilizado bentonita y boehmita.

2.1.1. Síntesis de la fase activa

2.1.1.1. Silicoaluminofosfatos (SAPO-n)

Se han sintetizado dos SAPO-n diferentes: SAPO-18 y SAPO-34, siguiendo la metodología general propuesta por Vivanco (2004), la cual se basa en diferentes patentes de la bibliografía. En ambos casos se utiliza como fuente de P, H_3PO_4 al 85 % en peso (Merck), mientras que las fuentes de Al, Si y el template orgánico son diferentes en cada caso, en función de la patente utilizada. Los dos SAPOs son materiales cristalinos con estructura ortorrómbica (Figura 2.1) a la que corresponde una severa selectividad de forma. Las dos estructuras son muy similares, correspondiendo el SAPO-34 y el SAPO-18 a los tipos CHA y AEI de la International Zeolite Association, respectivamente. En ambas estructuras los poros son espacios de 0.38 x 0.38 nm entre 8 oxígenos asociados a 6 tetraedros Si/Al/P (Wragg y cols., 2011). La diferente distribución espacial conlleva que aunque las dos estructuras tengan la misma densidad estructural (número de átomos del tetraedro Si/Al/P en 1000 \AA^3), las cajas entre poros sean diferentes, de 1.27 x 0.94 nm en el SAPO-34 y de 1.27 x 1.16 nm en el SAPO-18 (Chen y cols., 2014a).

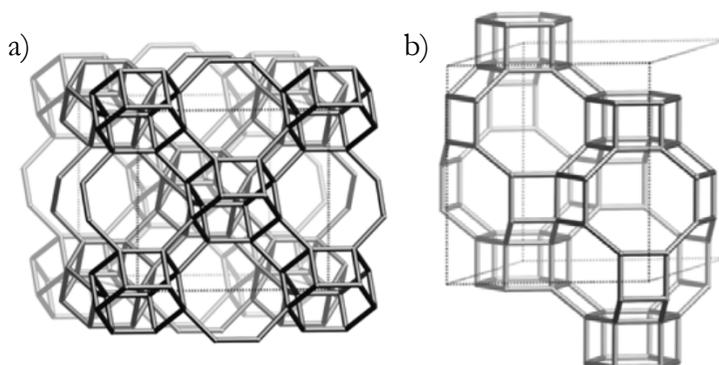


Figura 2.1. Estructura del SAPO-18 (a) y del SAPO-34 (b).

El procedimiento general de síntesis de los SAPO-n es similar y se esquematiza en la Figura 2.2. Consiste en mezclar las cantidades correspondientes a cada reactivo bajo una agitación vigorosa a temperatura ambiente, hasta la formación de un gel promotor del catalizador. Este gel cristaliza en un reactor de acero a presión girando a velocidad constante (3.8 rpm). Cabe mencionar que, en el período de cristalización, la temperatura y tiempo de cristalización son parámetros característicos del tipo de SAPO-n a sintetizar; siendo en este caso de 170 °C y 7 días para ambos SAPOs. Durante los 6 primeros días tiene lugar la cristalización, mientras que en el último día tiene lugar la etapa de envejecimiento, en la que se mantiene la agitación pero sin aporte de calor.

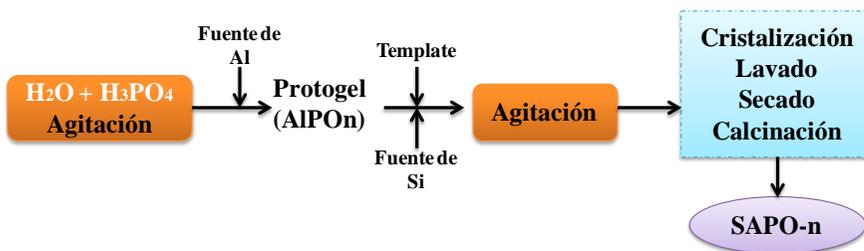


Figura 2.2. Esquema general de síntesis de la fase activa de los SAPO-n.

El producto cristalino se lava con abundante agua destilada, y la separación de la fase sólida se realiza a 3500 rpm en una *centrífuga Megafuge 1.0* de *Heraeus Instruments*. El sólido se seca a temperatura ambiente durante 24 h y posteriormente en un

horno a 110 °C durante otras 24 h. Por último, se calcina en una *mufla Thermicon S.A.* para eliminar el template orgánico.

Para detallar las síntesis de los dos materiales hay que referirse a las patentes y publicaciones correspondientes. Para la síntesis del SAPO-18 se ha seguido el método de Chen y cols (1994), a partir de una fuente de Al, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), una fuente de Si, Silicasol al 40 % (Aldrich) y con N,N–diisopropiletilamina (iPr_2EN) como template orgánico. La composición química del SAPO-18 antes de la eliminación del template orgánico es: $(\text{SiO}_2)_{0.60}(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.9}(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N})_{1.6}50\text{H}_2\text{O}$.

El procedimiento para la síntesis del SAPO-34 ha sido el propuesto por Wendelbo y cols. (1996), más sencillo que el de la patente original de Lok y cols. (1984) (Union Carbide) y utilizando como materias primas: isopropóxido de aluminio (Aldrich) como fuente de Al, silicasol 40 % (Aldrich) como fuente de Si, hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) al 20 % (Merck) como template orgánico y ácido clorhídrico al 35 % (Merck) para el control del pH. La composición química del SAPO-34, antes de la eliminación del template orgánico, es: $(\text{SiO}_2)_{0.08}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2.8}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.98}(\text{HCl})_{0.02}(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N})_{41}\text{H}_2\text{O}$.

2.1.1.2. Zeolita HZSM-5

La estructura cristalina tridimensional de la zeolita HZSM-5 es propia de la familia pentasil, y está configurada por anillos de 5 tetraedros, que forman una serie de canales elípticos (microporos) de dos tipos, que se cruzan perpendicularmente (Figura 2.3). Estos canales son aberturas elípticas del anillo de 10 unidades tetraédricas y unos son rectos (0.52 x 0.56 nm) y otros en zig-zag (0.51 x 0.55 nm) (Baerlocher y cols., 2001).

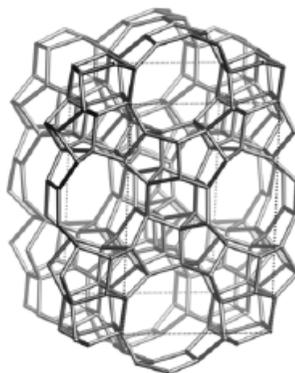


Figura 2.3. Estructura de la zeolita HZSM-5.

Se han utilizado tres zeolitas comerciales HZSM-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 2814). Las formas ácidas de las zeolitas (denominadas en los sucesivos HZ-X, donde X indica la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) se han obtenido por calcinación de las zeolitas amónicas a 575 °C, durante 2 h, tras una secuencia previa de calentamiento establecida como idónea para obtener una zeolita ácida y estable hidrotérmicamente estable (Benito y cols., 1996b). Esta calcinación se realiza en la etapa final de preparación del catalizador o previamente al análisis de la función ácida.

Con objeto de modificar la acidez y en consecuencia el comportamiento cinético, en aras de una mayor selectividad de propileno, las zeolitas han sido modificadas por incorporación de K y P. La incorporación de K sobre la zeolita HZSM-5 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 280 se ha realizado mediante impregnación a humedad incipiente, a 70 °C y a vacío, en un *rotavapor* BÜCHI R-114, utilizando una disolución de KOH (85 % de pureza, Panreac) de concentración adecuada. La incorporación de P sobre la zeolita se ha realizado con el mismo método, a partir de una disolución de H_3PO_4 (85 % de pureza, Merck).

2.1.2. Síntesis del catalizador final

Los materiales preparados como se ha descrito en el Apartado 2.1.1, son un polvo, de pequeño y heterogéneo tamaño de partícula, que no es adecuado para una circulación uniforme del gas en un lecho fijo, y además con pequeña resistencia mecánica. En consecuencia se requiere conformarlos en partículas más grandes y resistentes, utilizando para ello un aglomerante (binder) y un sólido inerte.

2.1.2.1. Aglomerantes

Para la síntesis de los catalizadores se ha utilizado como aglomerante, por un lado, bentonita natural (Exaloid, 30 % en peso en la partícula) intercambiada con NH_4NO_3 1 M, y como carga inerte Al_2O_3 calcinada a 1000 °C ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Martinswek, 45 % en peso). Y por otro lado se ha usado como aglomerante, boehmita (Sasol Germany, 30 % en peso) y con ella una dispersión coloidal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 22 % en peso) como carga inerte (20 % en peso en el catalizador).

La bentonita es la denominación genérica de una amplia gama de arcillas naturales, con una alta capacidad de adsorción de H_2O . Están compuestas principalmente de montmorillonita (Figura 2.4), que es un agregado de plaquetas laminares, cada una de las cuales consiste en tres capas: una de Al_2O_3 octaédrica central, entre dos capas de SiO_2 tetraédrica (SiO_2).

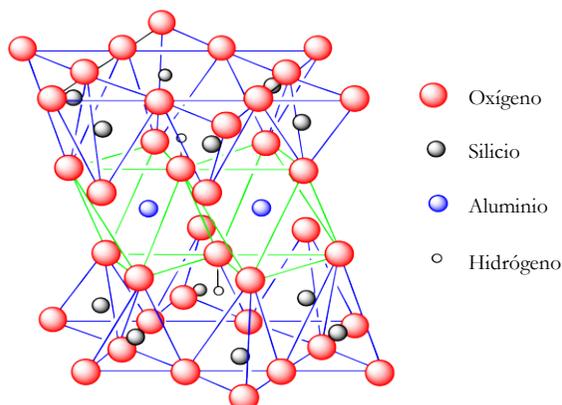


Figura 2.4. Estructura de la montmorillonita.

La boehmita (oxihidróxido de aluminio, AlOOH), en función de la temperatura de calcinación se transforma en diferentes fases de transición de la Al_2O_3 ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$) (Figura 2.5), para alcanzar a elevada temperatura la fase inerte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Boumazza y cols., 2009).

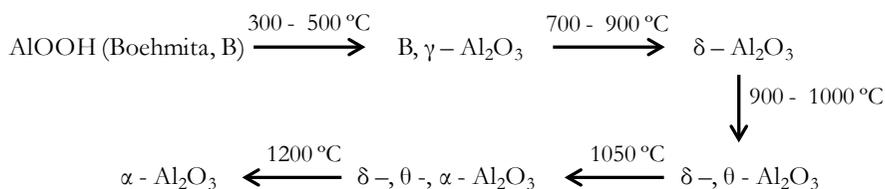


Figura 2.5. Secuencia de transformaciones térmicas de la boehmita (Nampi y cols., 2011).

En consecuencia, para obtener la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se ha calcinado la boehmita a $575\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la que tiene lugar la transición descrita en la Figura 2.6 y se obtienen las propiedades de: elevada resistencia mecánica, notable acidez de fuerza moderada y estructura mesoporosa (Popa y cols., 2002).

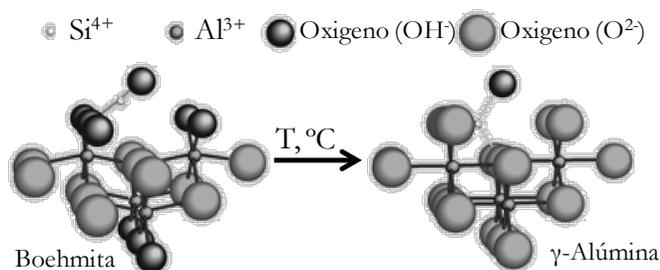


Figura 2.6. Transformación de boehmita en γ - Al_2O_3 (Popa y cols., 2002).

2.1.2.2. Etapas de síntesis

Las partículas del catalizador se han preparado mediante extrusión húmeda, siguiendo las etapas descritas en las Figuras 2.7 y 2.8, correspondientes a la aglomeración con bentonita y boehmita, respectivamente. El método consiste en mezclar en un recipiente agitado la función ácida, la bentonita ó la boehmita y la α -alúmina, con agua destilada. A continuación se realiza la extrusión mediante un émbolo hidráulico de alta presión, a través de unos orificios de 0.8 mm de diámetro y los extruidos se dejan secar a temperatura ambiente durante 12 h. Posteriormente, se secan en una estufa a 110 $^\circ\text{C}$ durante otras 12 h. Finalmente se trituran y tamizan, para seleccionar el tamaño deseado (entre 0.3 mm y 0.125 mm) y se calcinan a 575 $^\circ\text{C}$ durante 2 h. En las Figuras 2.7 y 2.8 se indican las denominaciones abreviadas de los catalizadores preparados.

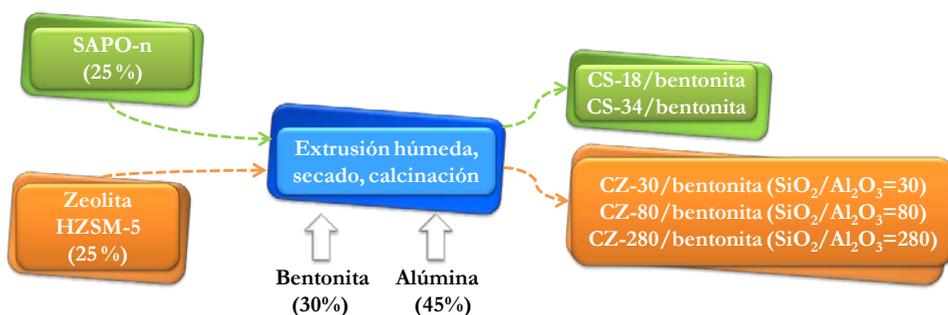


Figura 2.7. Etapas de preparación y denominación de los diferentes catalizadores aglomerados con bentonita

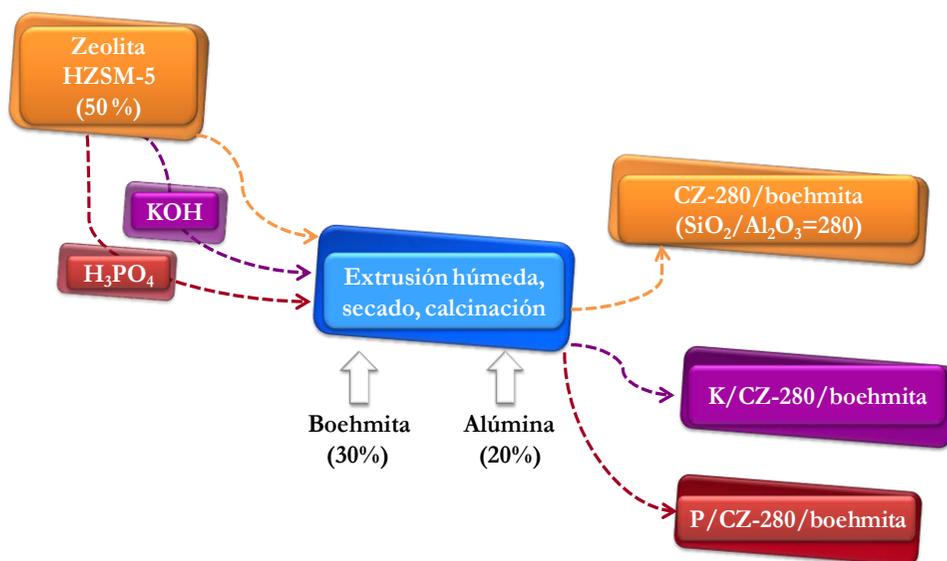


Figura 2.8. Etapas de preparación y denominación de los diferentes catalizadores aglomerados con boehmita.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En la Tabla 2.1 se resumen las técnicas utilizadas en la caracterización de los catalizadores, las cuales se describen posteriormente con mayor detalle.

Tabla 2.1. Técnicas utilizadas en la caracterización de los catalizadores.

TÉCNICA	OBJETIVO	EQUIPO
Isotermas de adsorción–desorción.	Estructura micro y mesoporosa.	Micromeritics ASAP 2010.
Porosimetría de intrusión de Hg.	Distribución del tamaño de poro.	Micromeritics Autopore 9220.
Análisis elemental por ICP-MS.	Contenido metálico.	Espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma. Thermo XSeries 2.
Difracción de Rayos X.	Estructura cristalina.	Difractómetro PANalytical X’Pert PRO.
Análisis de resistencia mecánica.	Dureza.	AFM Dimension ICON.
Adsorción diferencial y TPD de bases (NH ₃ y terc-butilamina).	Acidez: acidez total y distribución de la fuerza ácida.	Calorímetro TG-DSC111 acoplado a un espectrómetro de masas Thermostar Balzers Instruments.
Espectrofotometría FTIR.	Determinación de la naturaleza de los centros ácidos.	Nicolet 6700 de Thermo Scientific.

2.2.1. Propiedades físicas: estructura porosa

La medida de la superficie específica BET y de las propiedades de los micro y mesoporos de los catalizadores, funciones ácidas y aglomerantes utilizados, se ha llevado a cabo a partir de las isotermas de adsorción–desorción de N₂, con un equipo *Micromeritics ASAP 2010*. El procedimiento consiste en una desgasificación previa de la muestra durante 8 h, a 150 °C y a vacío (10⁻³ mmHg), seguida de la adsorción–desorción de N₂ en múltiples etapas de equilibrio, a 77 K y en el intervalo de presiones relativas entre 0.01 y 1. La medida de la superficie específica BET se ha determinado de acuerdo a la ecuación BET (Brunauer–Emmett–Teller) simplificada, que es aplicada a los resultados en el intervalo de presiones relativas entre 0.01 y 0.2. El volumen de microporos se ha determinado utilizando la ecuación de Harkins–

Jura, por ajuste de los valores experimentales en el intervalo del espesor estadístico t entre 3 y 6.5 Å y tomando como isoterma de referencia a la curva t propuesta por de Boer y cols. (1965). El volumen total de poros se determina a partir de la cantidad de adsorbato correspondiente al punto de inflexión de la meseta de alta presión relativa ($P/P_s=0.98$) (Greg y cols., 1982). El volumen de mesoporos se calcula por diferencia entre los volúmenes de poros y de microporos, determinados como se ha indicado. Por otro lado, la distribución del volumen de poros y el diámetro medio de poro se han determinado con el método BJH (Barrer–Joyner–Halenda).

La medida de la estructura macroporosa se ha realizado en un equipo *Autopore 9220* de *Micromeritics*. Esta técnica permite estudiar la distribución de diámetro de poro entre 360 y 0.0003 μm .

2.2.2. Composición química

Los análisis elementales de espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP–MS), para determinar la composición de K y P en las zeolitas modificadas, se han realizado en los Servicios Generales (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), utilizando un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (*Q-ICP-MS*) marca *Thermo*, modelo *XSeries 2*, equipado con una interfase Xt, antorcha apantallada y nebulizador concéntrico. El calibrado se ha realizado a partir de soluciones monoelementales de 1000 ppm, diluidas al entorno esperado para la muestra y utilizando como estándares internos In y Bi.

Para el control de la calidad de los resultados se han empleado soluciones multielementales (QC), preparadas de manera análoga a las de la calibración. La estimación del error correspondiente a cada uno de los elementos ha sido establecida según la ecuación de propagación de errores de Miller y Miller (2004) y se corresponde al 95 % de confianza.

Para el análisis se utilizan recipientes cerrados de PFA Savillex® y se sigue el siguiente protocolo: 1) digestión ácida de 50 mg de muestra, añadiendo una mezcla 1:2 de HNO_3 :HF, que se mantiene en placa calentadora a 90 °C durante 24 h; 2) adición sucesiva de HClO_4 y de una disolución de HCl, y evaporación a 90 °C durante 24 h; 3) disolución de la muestra en HNO_3 ; 4) disolución con H_2O hasta 1:2500. Los reactivos empleados han sido destilados en el laboratorio en destiladores Acidest de cuarzo. Tanto la muestra en polvo como las diluciones sucesivas se han pesado en una balanza con una precisión de ± 0.0001 g.

2.2.3. Propiedades estructurales

La aplicación de la Difracción de Rayos X (DRX) se ha llevado a cabo en los Servicios Generales (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), mediante un difractor automático, modelo *X'Pert PRO* de la casa *PANalytical*, equipado con una rendija programable de divergencia, un goniómetro vertical θ - θ (geometría Bragg-Bretano), un intercambiador automático de muestras, un monocromador secundario de grafito y un detector PixCel. El sistema dispone de un monocromador secundario de grafito ajustado a una radiación $K\alpha$ (1.541874 Å) del Cu. El generador se ha fijado a 40 KV y 40 mA y el detector PixCel de estado sólido a una longitud activa en 2θ de 3.347° . Las condiciones de medida se han optimizado a un barrido angular en 2θ de 10 – 80° , con un tamaño de paso de 0.026° y un tiempo por paso de 51 s, a temperatura ambiente.

2.2.4. Propiedades mecánicas

Los ensayos de resistencia mecánica, encaminados a conocer la capacidad de los catalizadores para su utilización en lecho fluidizado, se han llevado a cabo en los Servicios Generales (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU); mediante un *AFM Dimension ICON*, empleando el Modo PeakForce QNM (Quantitative Nanomechanical Property Mapping) que permite evaluar cuantitativa y secuencialmente diferentes propiedades nanomecánicas del material.

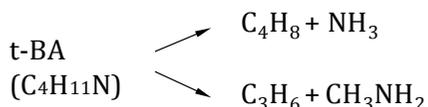
2.2.5. Propiedades ácidas

2.2.5.1. Acidez total y distribución de fuerza ácida

La acidez total y la distribución de fuerza ácida de los centros activos de las funciones ácidas, aglomerantes y de los catalizadores preparados, se han determinado combinando diferentes metodologías y utilizando dos bases, NH_3 y *terc*-butilamina. La utilización de NH_3 es lo más habitual y sus fundamentos e interpretación están bien establecidos (Al-Dughaiter y de Lasa, 2014), aunque con técnicas similares se han utilizado otras bases, como la *terc*-butilamina (Aguayo y cols., 1990), *n*-propilamina (Caiero y cols., 2006), piridina (Decolatti y cols., 2015), y otras (Pereira y Gorte, 1992).

La utilización de *terc*-butilamina puede considerarse complementaria a la más convencional de NH_3 , y presenta las siguiente ventajas: 1) mayor sensibilidad en la

medida, por la mayor masa molecular de la terc-butilamina; 2) mayor capacidad para discriminar centros de fuerza ácida muy diferente, identificando desde centros fuertemente ácidos (con calores de adsorción superiores a 200 kJ mol^{-1} (Gayubo y cols., 1996)) hasta centros débilmente ácidos; 3) permite identificar productos de desorción–craqueo, porque en la desorción tiene lugar el craqueo de la base, la cual transcurre mediante dos posibles rutas (Mieville y cols, 1982):



En las condiciones del análisis, la ruta de descomposición es la primera, con formación de buteno y NH_3 exclusivamente.

El equipo utilizado con las dos bases ha sido un *calorímetro TG–DSC111* (con una bomba de inyección *Harvard*) con un controlador *CS32*, acoplado a una microbalanza *B111* y mediante una línea calorifugada a un espectrómetro de masas *Thermostar Balzers Instruments*. Este equipo permite la medida simultánea del flujo de calor y variación de masa adsorbida, de modo que la relación directa entre ambas señales proporciona la medida de la distribución de fuerza ácida de los centros (definida como la capacidad de la superficie del sólido para convertir la base adsorbida en su ácido conjugado). La cantidad total de base retenida químicamente corresponde a la acidez total o cantidad de centros ácidos, que se cuantifica por unidad de masa de la muestra.

El procedimiento experimental consta de las siguientes etapas: 1) limpieza de la superficie mediante barrido a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ con He (80 ml min^{-1}) durante 1 h, y estabilización a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ con un caudal de He de 20 ml min^{-1} ; 2) saturación de la muestra mediante inyección continua de la base ($50 \text{ } \mu\text{l min}^{-1}$ de NH_3 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ó $150 \text{ } \mu\text{l min}^{-1}$ de t-BA a $100 \text{ }^\circ\text{C}$); 3) barrido con He (20 ml min^{-1}) de la base fisisorbida (a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ con terc-butilamina y a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ para el NH_3); 4) TPD o desorción de la base quimisorbida, mediante el calentamiento de la muestra a $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en corriente de He (20 ml min^{-1}), siguiendo la pérdida de masa y el registro en el espectrómetro de masas de la intensidad de las señales correspondientes a los productos desorbidos.

Las tres primeras etapas (de adsorción de la base) del protocolo anterior dan resultados como los mostrados en la Figura 2.9 (correspondientes a la adsorción de t-BA en la zeolita HZ–80, que se ha tomado como ejemplo). En la curva de evolución del flujo de calor se observan sucesivamente el pico exotérmico correspondiente a la adsorción y el pico endotérmico correspondiente a la desorción de la t-BA que había quedado fisisorbida. Estos picos de adsorción y desorción son

igualmente identificados en la evolución de la variación de masa (DTG). La cantidad de base que permanece quimiadsorbida es la medida de la acidez total, que es cuantificada en mmol g^{-1} .

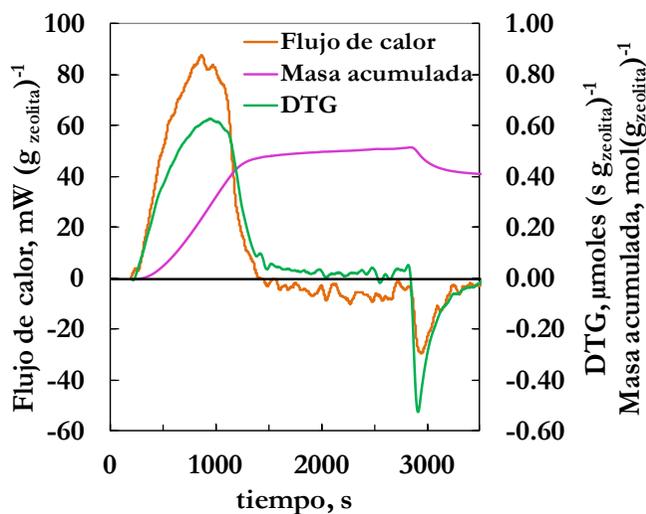


Figura 2.9. Análisis por termogravimetría y calorimetría de la adsorción-desorción de t-BA. Zeolita HZ-80.

En la etapa de desorción de la base (TPD), se siguen en el espectrómetro de masas las señales correspondientes al NH_3 en la desorción de esta base, y al NH_3 y butenos en la desorción de la t-BA. Para el NH_3 se ha seguido la señal $m/e = 15$ (8 % de la señal predominante), porque la señal predominante (correspondiente a las masas 17 y 16) se enmascara con el H_2O en la corriente de desorción, lo que ocurre a elevada temperatura por la formación de H_2O en la deshidroxilación de la zeolita (con transformación de centros Brönsted en Lewis). Al utilizar t-BA como base se han registrado las señales correspondientes a las líneas espectroscópicas de $m/e = 58$ (t-BA) y $m/e = 56$ (butenos), elegida en este caso respecto a la propia del buteno ($m/e = 41$), que interfiere con otra línea de la t-butilamina.

Debe hacerse hincapié en la diferente interpretación de los resultados de los perfiles TPD de NH_3 (desorción química) y t-BA (desorción-craqueo). En el primer caso, al aumentar la temperatura desorbe el NH_3 adsorbido en centros progresivamente de mayor fuerza ácida (mayor constante de equilibrio de adsorción), mientras que en el TPD de t-BA, en lugar de la desorción de los centros ácidos, se produce el craqueo de esta base, que a medida que aumenta la

temperatura es posible en centros de menor fuerza ácida. Como ejemplo, en las Figuras 2.10 y 2.11, se muestran los TPD de NH_3 y t-BA, respectivamente, para dos zeolitas, de las cuales la HZ-30 tiene mayor acidez total y mayor fuerza media en sus centros (Figura 2.10) que la zeolita H-280 (Figura 2.11). Los resultados ponen de manifiesto una mayor nitidez en la identificación de dos niveles de fuerza ácida utilizando la t-BA (gráficas b), que utilizando amoniacaco (gráficas a).

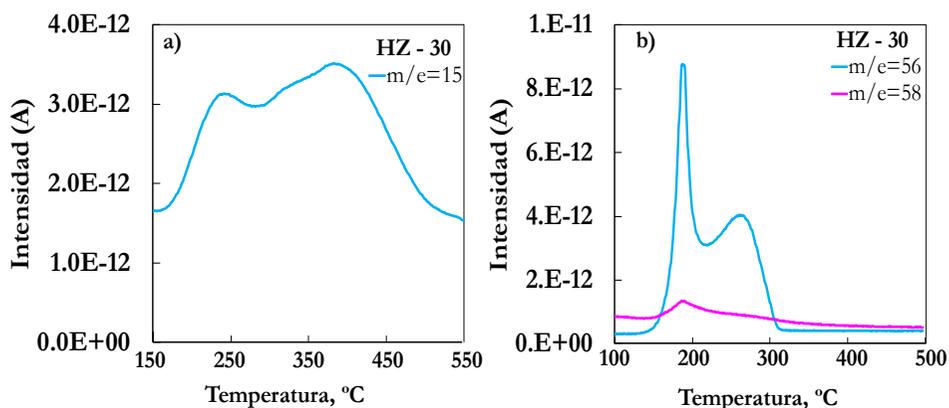


Figura 2.10. Medida por espectrometría de masas de la desorción de NH_3 (a) y de la desorción-craqueo de t-BA (b). Zeolita HZ-30.

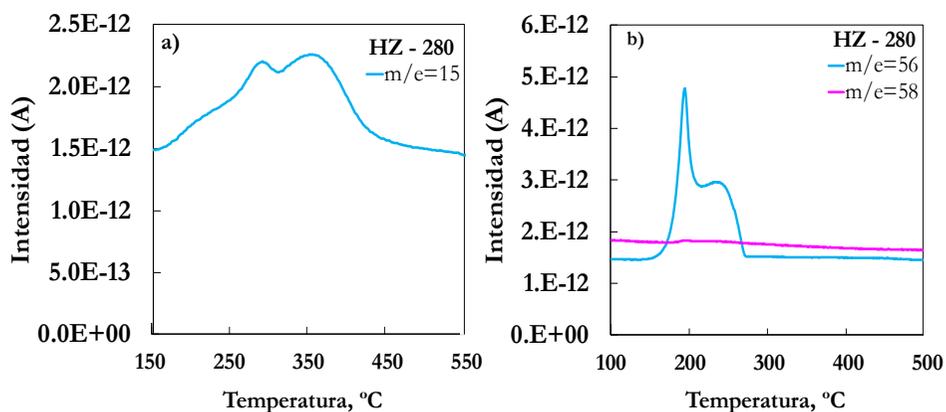


Figura 2.11. Medida por espectrometría de masas de la desorción de NH_3 (a) y de la desorción-craqueo de t-BA (b). Zeolita HZ-280.

2.2.5.2. Naturaleza de los centros ácidos

Para identificar los centros Brönsted y Lewis, el método más extendido es el análisis FTIR de la piridina (C_5H_5N) adsorbida (Datka y Piwowarska, 1988), que proporciona un espectro característico, con bandas de adsorción en el intervalo $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ (región de vibración del anillo de piridina), sin interferencia con las bandas de tensión y deformación de los grupos O–H de la función ácida.

La relación de número de centros Brönsted (B) y Lewis (L) se puede determinar como:

$$\frac{B}{L} = \frac{B_B \epsilon_B}{B_L \epsilon_L} \quad (2.1)$$

donde B y L son las intensidades de los picos correspondientes a la asociación de centros Bronsted–piridina ($a\ 1545\text{ cm}^{-1}$) y Lewis–piridina (1450 cm^{-1}), respectivamente (Busch y cols., 2004). ϵ_B y ϵ_L son los coeficientes aparentes de extinción de cada enlace, para los que se han tomado los valores propuestos por Emeis (1993): $\epsilon_B=1.67\text{ cm}\ \mu\text{mol}^{-1}$ y $\epsilon_L=2.2\text{ cm}\ \mu\text{mol}^{-1}$.

Las medidas se han realizado en un equipo FTIR Nicolet 6700 de Thermo Scientific, equipado con cámara catalítica y con un detector de Hg–Cd–Te (MCT). La temperatura se mide mediante un controlador Speac Eurotherm 2216e y el vacío (hasta $4 \cdot 10^{-4}$ mbar) se genera con una bomba RZ2 de Vacuubrand. El procedimiento experimental consta de varias etapas: 1) preparación de la pastilla, pesando 30 mg que son sometidos a molienda y prensado, para obtener una pastilla de aproximadamente 1 cm^2 ; 2) barrido a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y vacío, durante 30 min; 3) realización de un análisis en “blanco” a $150\text{ }^\circ\text{C}$; 4) inyección de piridina hasta saturación de la muestra, y transcurso de 10 min de equilibrio y otros 10 min de desorción de la piridina fisisorbida; 5) obtención del espectro, al que se resta el “blanco”.

2.3. EQUIPO DE REACCIÓN

Los experimentos de transformación catalítica del DME o metanol en hidrocarburos se han llevado a cabo en un equipo automatizado (*PID Eng. Tech. Microactivity-Reference*) (Figura 2.12), el cual dispone de un reactor de lecho fijo isoterma acoplado a un micro-GC *Agilent 490*, donde se realiza el análisis en línea de los productos obtenidos durante la reacción.

La instalación dispone de varias entradas, para la alimentación de diferentes corrientes: i) DME; ii) líquidos (H_2O o metanol) para posible co-alimentación; iii) He (gas inerte); iv) aire, para el acondicionamiento y la regeneración del catalizador. Además dispone de otras entradas de He, para: i) diluir y arrastrar una muestra desde el reactor al micro-GC; ii) actuar como gas portador en el micro-GC. Los caudales de las corrientes gaseosas son determinados con medidores máxicos (*Bronkhorst High-Tech B.V. Series*), independientes de las variaciones en la presión y en la temperatura; y que se complementan con una válvula de control y un sistema de lectura para medir y controlar los flujos de gas, desde 3 hasta 300 $ml_{CN} \text{ min}^{-1}$. En los experimentos en los que se precisa la co-alimentación de líquidos, estos se alimentan mediante una bomba *Gilson 307* desde un depósito. Esta bomba permite alimentar caudales de líquido, desde 0.015 hasta 5 $ml \text{ min}^{-1}$, que son alimentados a través de una válvula antirretorno de bajo volumen muerto.

Las corrientes de alimentación se precalientan y mezclan, accediendo homogeneizadas a una conexión en forma de T, de donde se envían a una válvula neumática de 6 puertos (Figura 2.13), que según su posición envía los reactantes al reactor o al cromatógrafo.

El reactor es de acero inoxidable 316, tiene un diámetro interno de 9 mm y 10 cm de longitud efectiva y está ubicado en el interior de una cámara cilíndrica, que es calentada mediante una resistencia eléctrica cubierta de cerámica. Dicha cámara está en el interior de otra también caliente, para evitar la condensación de los productos de reacción entre la salida del reactor y el cromatógrafo de gases.

El reactor puede operar hasta 100 atm, 700 °C y con una masa de lecho de hasta 5 g. El lecho fijo es una mezcla de catalizador e inerte (carborundum con un diámetro medio de partícula 0.063 mm), el cual es incorporado con el objetivo de alcanzar la isothermicidad, evitar caminos preferenciales del flujo de gas y mantener una altura de lecho suficiente también para tiempos espaciales pequeños. La temperatura de reacción es regulada con un controlador digital *TIM-125 Serie*, y se mide con un termopar tipo K insertado en el lecho. Además, están dispuestos otros dos controladores de temperatura, uno para la cámara del horno y el otro para la línea de transferencia entre el reactor y el micro-cromatógrafo.

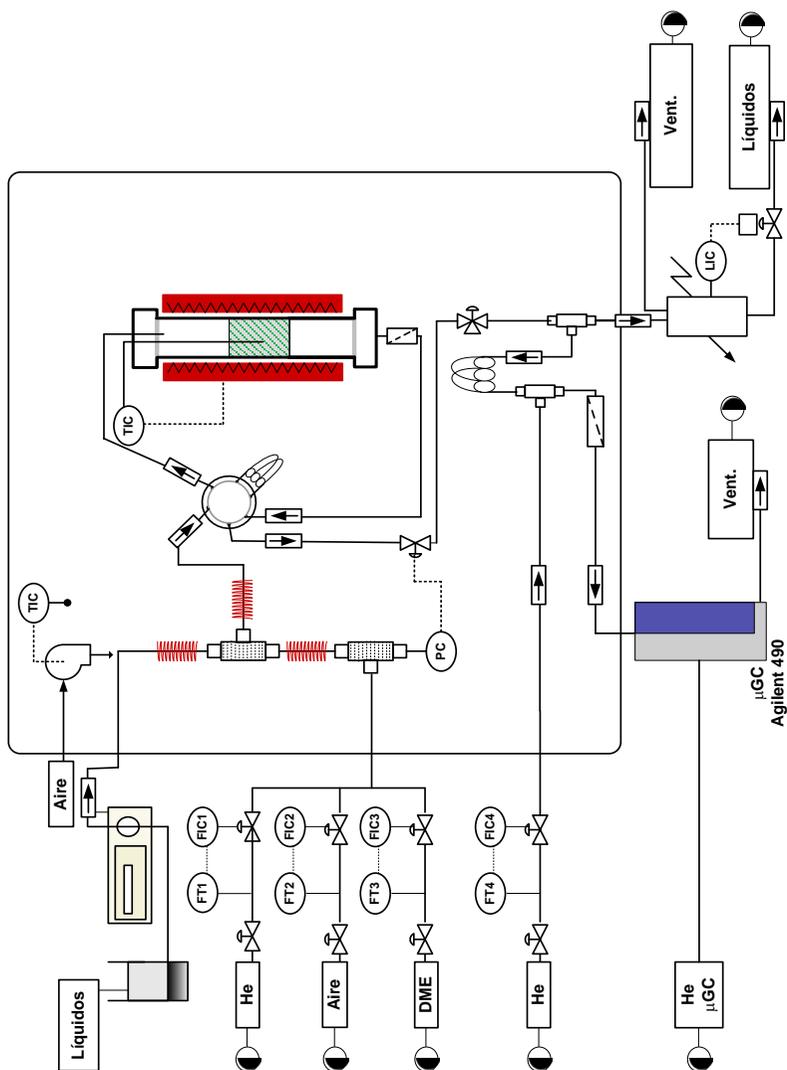


Figura 2.12. Diagrama del esquema del equipo de reacción.

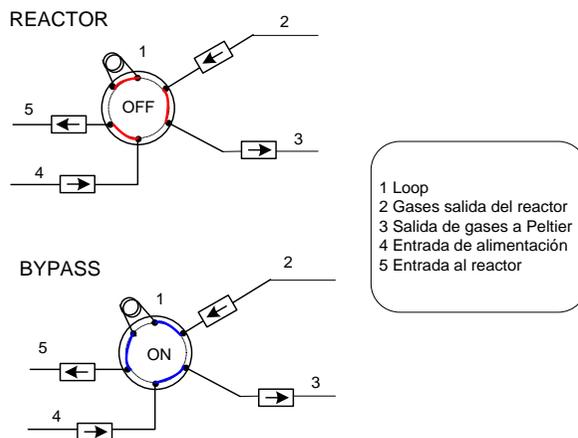


Figura 2.13. Esquema de actuación de la válvula neumática de 6 puertos.

El medidor de presión, *Bronkhardt High-Tech B.V. Series*, mide sobrepresiones desde 100 mbar hasta 4 bar. Por otro lado, un controlador de presión de la serie *P-600* actúa sobre una válvula de aguja en función del flujo de gas a través del reactor.

A la salida del reactor, los gases pasan por un filtro de partículas de $5\ \mu\text{m}$ de diámetro de malla, y se enfrían hasta $140\ ^\circ\text{C}$. Una parte de los productos se diluye con una corriente de He ($20\ \text{ml}\ \text{min}^{-1}$) y se envía al micro-GC (*Agilent 490*) para su análisis en continuo, mientras que la corriente restante se condensa en un peltier a $0\ ^\circ\text{C}$, y el caudal de gas no condensable se expulsa mediante venteo.

Las variables de operación se controlan mediante un ordenador con un software de control de procesos denominado *Process@* que permite diseñar y configurar sesiones, que se pueden ejecutar secuencialmente y de forma automática.

2.4. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

2.4.1. Análisis en línea

La corriente de productos se analiza en línea con un cromatógrafo de gases, *Micro-GC Agilent 490*, en las condiciones relacionadas en la Tabla 2.2. Para ello en una conexión en forma de T (Figura 2.12) una corriente de He de 20 ml min⁻¹ arrastra aproximadamente 1 cm³ de la muestra de productos presente en un “loop” para ser analizada, lo que se repite de forma automática cada 4.5 min. El microcromatógrafo de gases dispone de cuatro módulos de análisis con inyector fijo y detector TCD. Cada módulo dispone de una de las siguientes columnas:

- Tamiz molecular (MS-5, de 10 m x 12 μm). Es la primera de las columnas y en ella se separan los compuestos más ligeros (H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO).
- Columna capilar PLOT Q (PPQ, de 10 m x 20 μm). Separa productos ligeros (CO₂, CH₄, C₂, C₃, C₄, H₂O, MeOH y DME que no ha reaccionado).
- Columna capilar de alúmina (Alúmina, de 10 m x 20 μm) en la que se separan las fracciones de hidrocarburos C₄ y C₅.
- Columna 5CB-CPSIL (de 8 m x 2 μm) donde se separan las fracciones de hidrocarburos C₅-C₁₁.

Tabla 2.2. Condiciones para el método de análisis del micro-GC.

	MS-5	PPQ	Alúmina	5CB-CPSIL
Temperatura de la columna, °C	70	95	100	120
Temperatura del inyector, °C	90	110	110	110
Tiempo de inyección, ms	50	50	20	100
Tiempo de backflush, s	10	30	15	-
Tiempo de muestreo, s	10	10	10	10
Tiempo de análisis, s	250	250	250	250
Presión, psi	20	20	23	20

Los módulos analíticos de las columnas MS-5, PPQ y Alúmina disponen de un microinyector con reflujo (backflush), con volumen de inyección variable. El sistema es automático y permite la programación de flujos, así como la inversión del flujo de cada columna, para evitar la entrada en la misma de compuestos no deseados. En las Figuras 2.14–2.17 se muestran los cromatogramas típicos correspondientes a cada columna del micro-GC. Los resultados corresponden a la transformación de DME, a 375 °C y tiempo espacial de 1 g_{cat} h mol_C⁻¹.

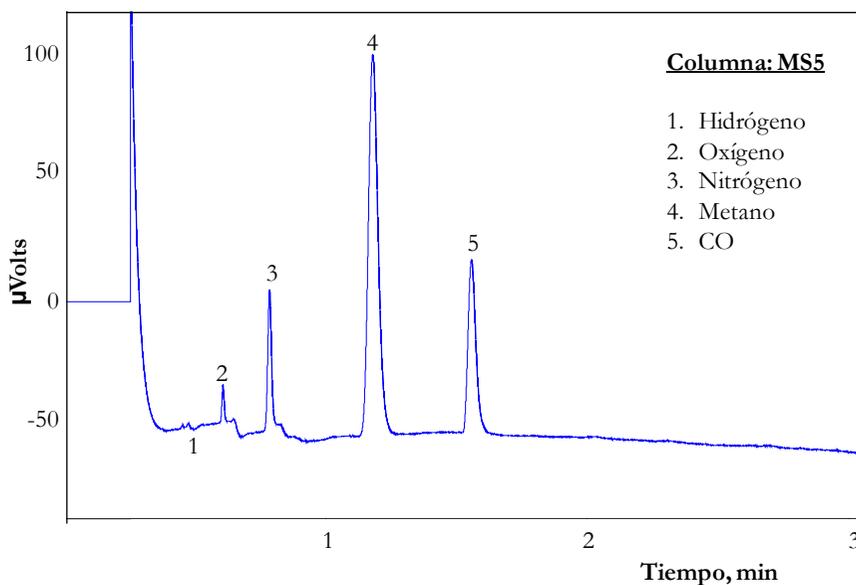


Figura 2.14. Cromatograma típico de la columna MS-5 del micro-GC *Agilent 490*.

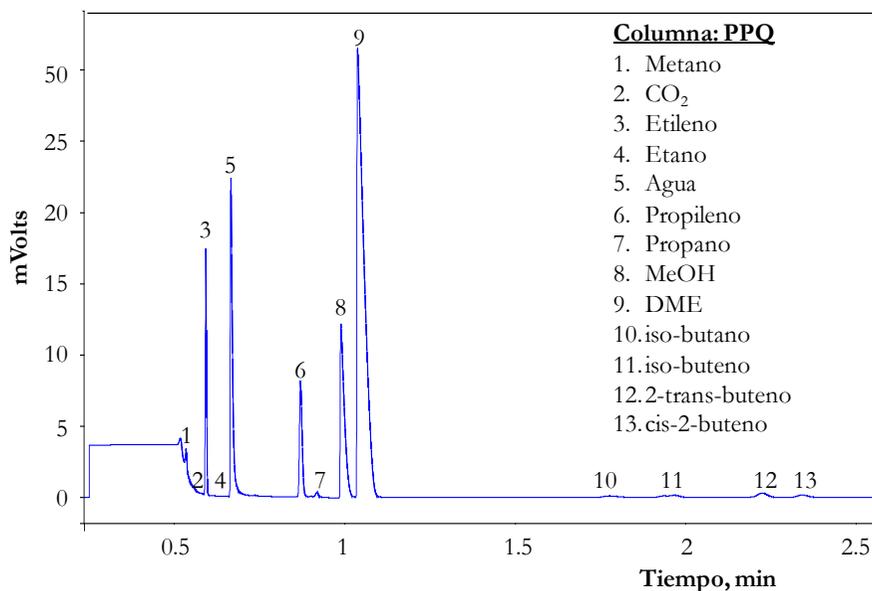


Figura 2.15. Cromatograma típico de la columna PPQ del micro-GC *Agilent 490*.

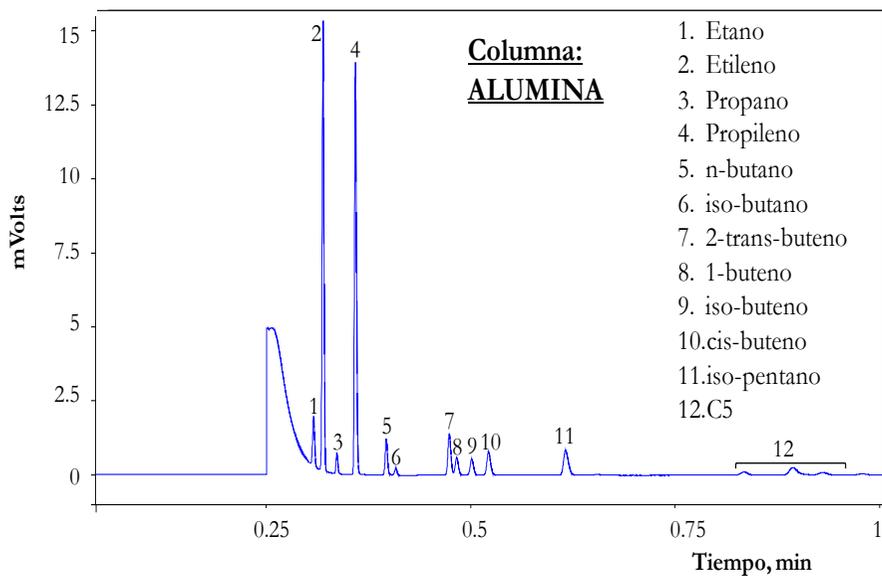


Figura 2.16. Cromatograma típico de la columna Alúmina del micro-GC *Agilent 490*.

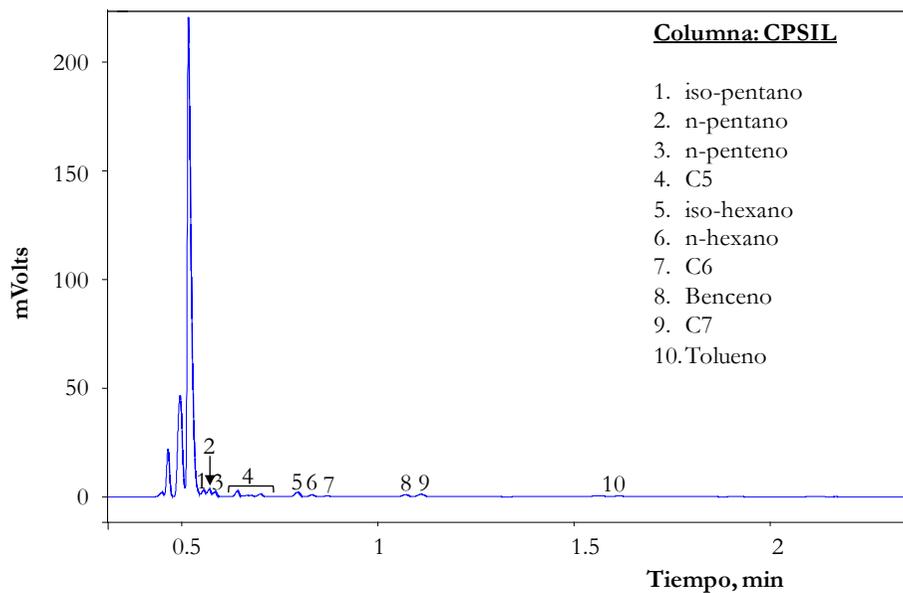


Figura 2.17. Cromatograma típico de la columna CPSIL del micro-GC *Agilent 490*.

2.4.2. Identificación de productos

2.4.2.1. Volátiles en el micro-GC

La identificación de los productos analizados en el micro-GC *Agilent 490* se ha realizado con este mismo equipo, mediante balas de componentes puros y realizando el calibrado necesario para la cuantificación mediante mezclas de composición molar establecida. El objeto del calibrado ha sido la determinación de un factor de respuesta (f_{ri}) para cada compuesto i , que relaciona el área bajo la curva de la conductividad de cada compuesto en una columna, con el contenido de ese compuesto.

Para el calibrado de los gases, la bala patrón ha tenido la siguiente composición molar: CH₄ (1.44 %), etano (0.93 %), etileno (1.95 %), propano (1.56 %), propileno (2.91 %), n-butano (1.5 %), 2-trans-buteno (1.03 %), CO (2.23 %), CO₂ (3.25 %) y He (el resto).

La composición molar de la mezcla líquida utilizada para el calibrado de los productos pesados ha sido: MeOH (18.05 %), n-pentano (15.66 %), n-hexano (15.55 %), benceno (17.14 %), tolueno (17.12 %) y xileno (16.48 %). También se ha utilizado como patrón una mezcla líquida de MeOH-DME.

A continuación, en las Figuras 2.18–2.22 se muestran los cromatogramas en las cuatro columnas del micro-GC para los diferentes patrones.

Los factores de respuesta para cada compuesto i se relacionan en la Tabla 2.3. Se han calculado tomando como referencia el área del pico cromatográfico del CO₂:

$$f_{ri} = \frac{\text{area}_{\text{CO}_2} R_i}{\text{area}_i} \quad (2.2)$$

donde R_i es la relación de los caudales molares del compuesto i y del CO₂:

$$R_i = \frac{n_i}{n_{\text{CO}_2}} \quad (2.3)$$

Estos caudales molares se calculan a 24 °C y 1 atm, considerando los gases ideales.

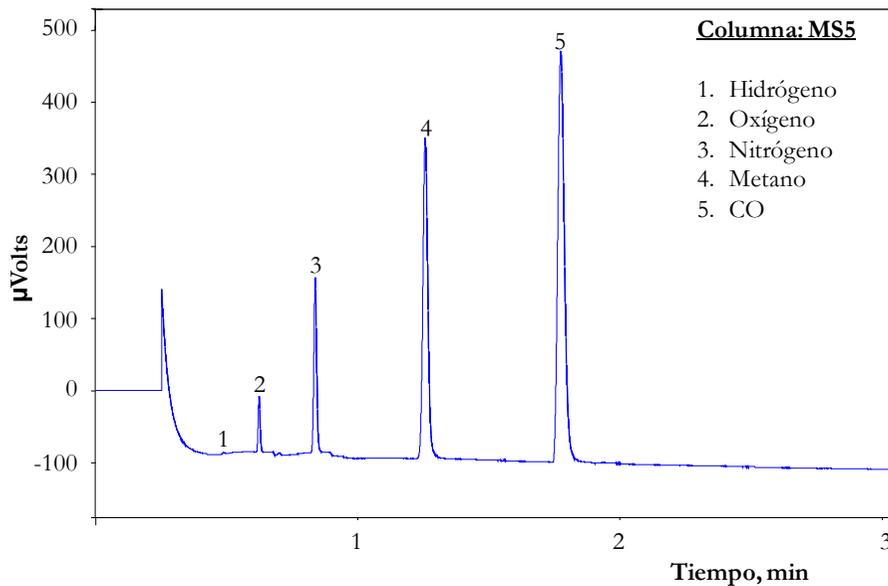


Figura 2.18. Cromatograma correspondiente a la columna MS-5 del micro-GC *Agilent 490* para la bala patrón y la mezcla líquida patrones.

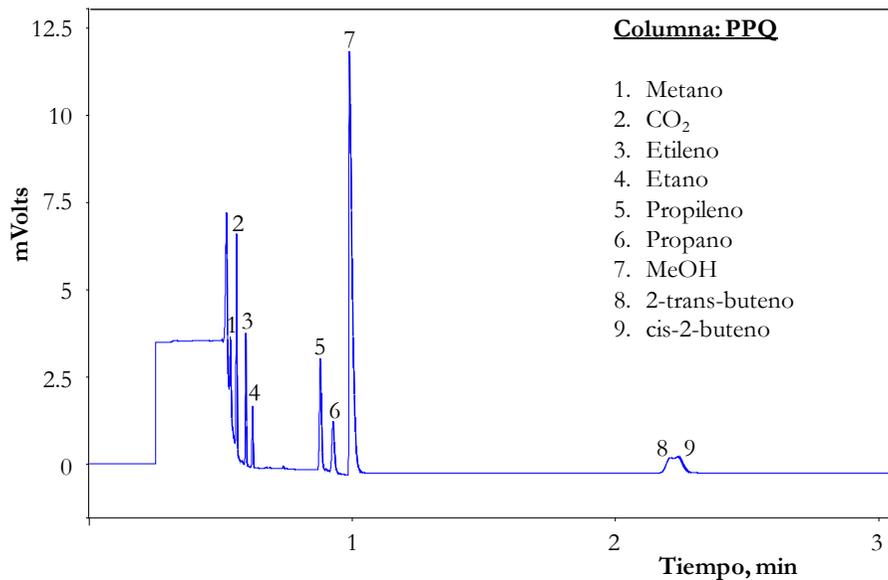


Figura 2.19. Cromatograma correspondiente a la columna PPQ del micro-GC *Agilent 490* para la bala patrón y la mezcla líquida patrones.

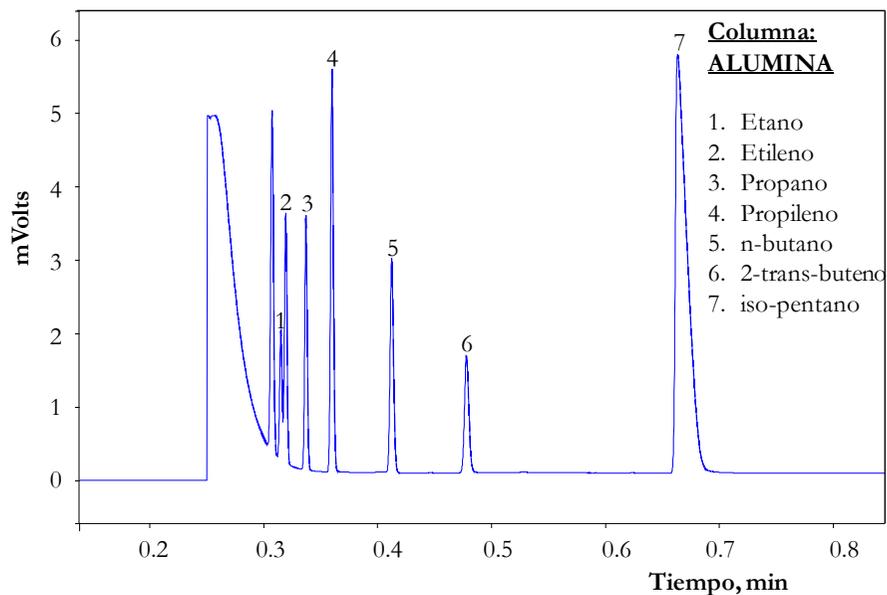


Figura 2.20. Cromatograma correspondiente a la columna Alúmina del micro-GC *Agilent 490* para la Bala patrón y la mezcla líquida patrones.

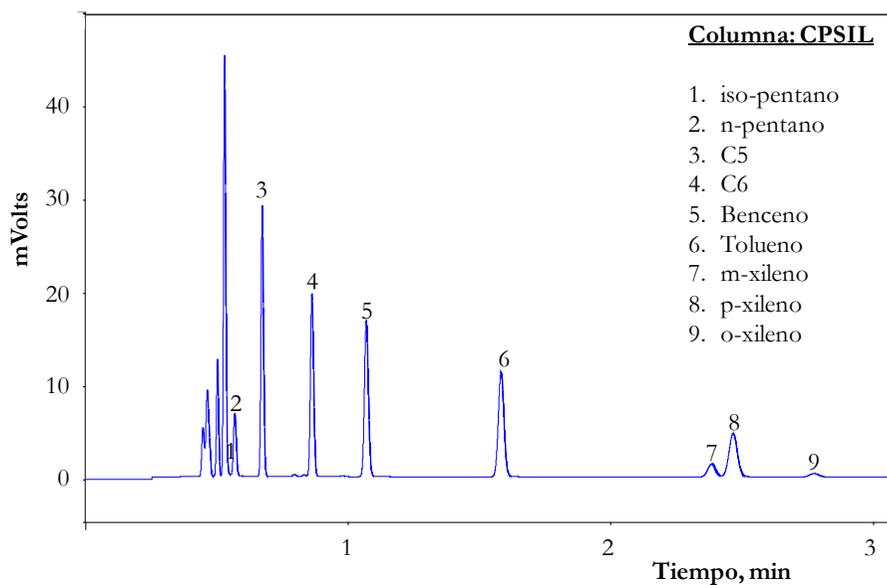


Figura 2.21. Cromatograma correspondiente a la columna CPSIL del micro-GC *Agilent 490* para la bala patrón y la mezcla líquida patrones.

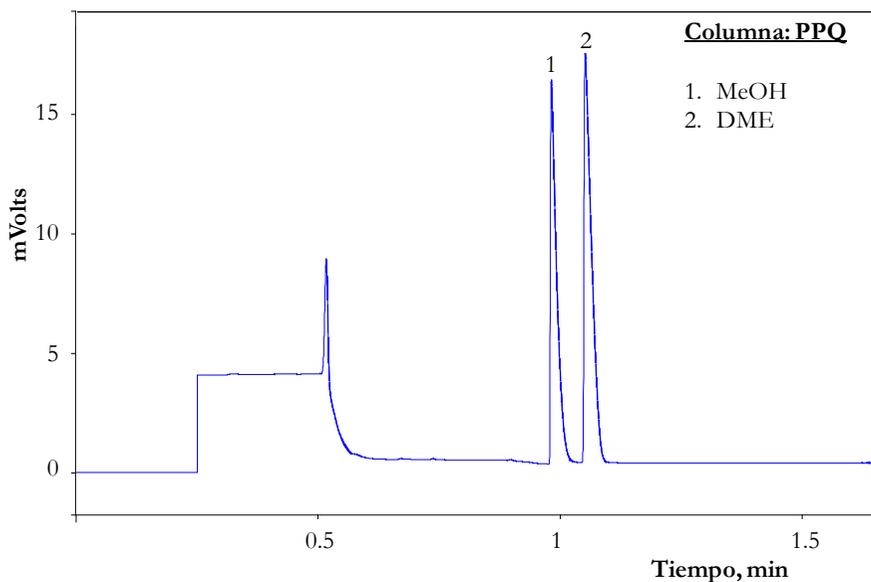


Figura 2.22. Cromatograma correspondiente a la columna PPQ del micro-GC *Agilent 490* para la mezcla líquida de MeOH–DME.

Tabla 2.3. Lista de compuestos y sus correspondientes factores.

Columna	Compuesto	Factor, f_i	$t_{\text{retención}}$, min
MS-5	Metano	1.08	1.24
	CO	0.98	1.85
PPQ	Etileno	0.97	0.59
	Etano	0.93	0.62
	Propileno	0.81	0.87
	Propano	0.77	0.92
	MeOH	0.84	0.98
	DME	0.64	1.05
Alúmina	n-butano	1.17	0.39
	2-trans-buteno	1.17	0.47
	cis-2-buteno	1.16	0.52
5 CB – CPSIL	iso-pentano	0.79	0.56
	n-pentano	0.16	0.57
	Benceno	0.18	1.07
	Tolueno	0.16	1.58
	Xileno	0.17	2.50

2.4.2.2. Productos líquidos

La identificación de los productos líquidos se ha realizado mediante cromatografía gaseosa bidimensional, con espectrometría de masas acoplada (GCxGC/MS), en un equipo *Agilent 5975 C Series GC/MSD*, que dispone de un cromatógrafo *Agilent 7890A GC System*. Este análisis ha permitido la separación de compuestos que aparecen solapados en el análisis por cromatografía gaseosa ordinaria. Además, esta técnica es más eficiente para identificar compuestos de similar volatilidad pero diferente polaridad. Las características de las dos columnas empleadas son:

- Columna 1: DB-5MS; (30 m x 0.25 mm y 0.25 μm de espesor de relleno), con 350 $^{\circ}\text{C}$ de temperatura máxima.
- Columna 2: TRB-50-ht; (6 m x 0.25 mm y 0.15 μm de espesor de relleno), con 370 $^{\circ}\text{C}$ de temperatura máxima.

En las Tablas 2.4 y 2.5, se han relacionado las condiciones y el programa de temperaturas del análisis, respectivamente. La identificación de los compuestos se ha realizado mediante la librería de espectros de masas *NIST 05*. En la Figura 2.23 se muestra la vista tridimensional de los resultados, con la señal en función del tiempo de retención en las dos columnas.

Tabla 2.4. Parámetros de análisis del GCxGC/MS.

Temperatura del inyector, $^{\circ}\text{C}$	280
Cantidad de muestra, μL	2
Relación de Split	20:1
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, $^{\circ}\text{C}$	300
Temperatura de la interfase, $^{\circ}\text{C}$	150
Temperatura de la fuente de iones, $^{\circ}\text{C}$	230

Tabla 2.5. Programa de temperaturas del análisis en el GCxGC/MS.

Etapa	T_0 , $^{\circ}\text{C}$	T_f , $^{\circ}\text{C}$	Velocidad de calentamiento, $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Duración, min
1	35	35	-	15
2	35	200	3	55
3	200	200	-	5

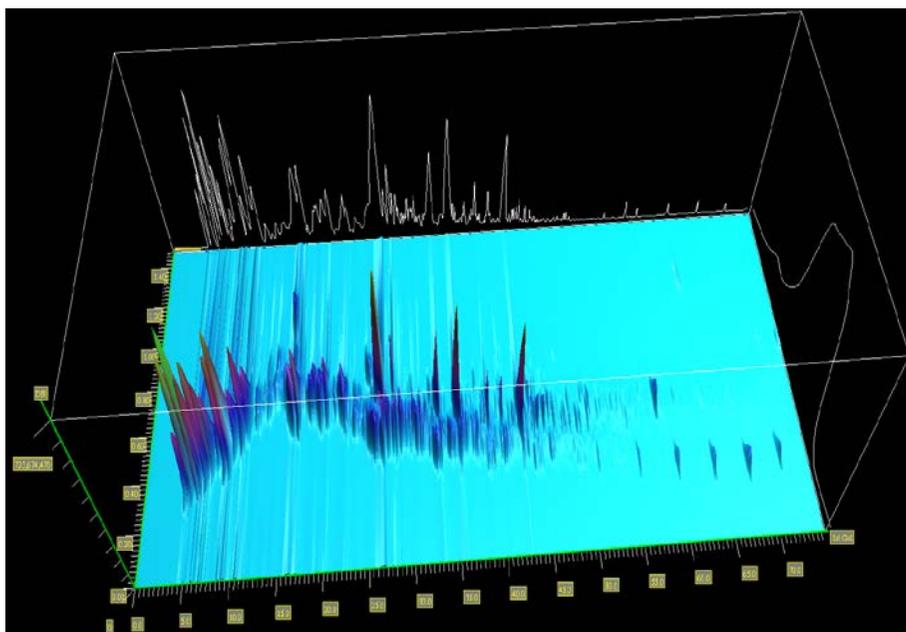


Figura 2.23. Vista tridimensional del cromatograma GCxGC de los productos líquidos de transformación del DME en hidrocarburos.

En la Tabla 2.6 se ha relacionado los tiempos de retención que permiten identificar los compuestos más representativos en el producto líquido. Los resultados corresponden a la transformación de DME, a 375 °C y un tiempo espacial de $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$.

Tabla 2.6. Identificación de los compuestos más representativos en el producto líquido. Catalizador CZ-280/boehmita.

Nº	Compuesto	$t_{\text{retención}}$, min	Proporción, %
1	Metanol	4.4	0.86
2	Dimetil éter	4.52	0.33
3	2-Metilbutano	4.92	0.84
4	2-Penteno	5.18	0.25
5	1,1-Dimetilciclopropano	5.27	1.48
6	1-Etil-1-metilciclopropano	5.78	0.12
7	2,3-Dimetilbutano	6.02	4.74
8	3-Metilpentano	6.17	2.67

Tabla 2.6. Continuación.

Nº	Compuesto	t _{retención} , min	Proporción, %
9	2-Metil-2-penteno	6.61	3.60
10	3-Metil-2-penteno	6.91	1.49
11	2,3-Dimetil-1-buteno	7.27	1.09
12	2,4-Dimetil-1-penteno	7.75	0.17
13	3,4-Dimetil-2-penteno	8.01	0.81
14	3-Metil-3-hexeno	8.26	1.51
15	2-Metilhexano	8.75	5.07
16	3-Metilhexano	9.12	5.26
17	1,1-Dimetilciclopentano	9.74	1.15
18	1,1-Dietilciclopropano	9.99	0.48
19	4-Metil-2-hexeno	10.61	3.18
20	(E)-3,4-Dimetil-2-penteno	11.01	0.84
21	1,2-Dimetil-1,4-hexadieno	11.84	0.68
22	Etil-ciclopentano	12.85	0.21
23	2,4-Dimetil-3-hexeno	13.32	0.66
24	2,3-Dimetil-1,3-pentadieno	14.45	0.43
25	2,3,3-Trimetil-1,4-pentadieno	15.26	1.28
26	2-Metilheptano	15.98	2.98
27	Tolueno	16.28	1.83
28	3-Metilheptano	16.29	2.85
29	4-Metil-3-hepteno	17.68	0.48
30	4-Metilheptano	18.03	0.39
31	Trans-1-etil-3-metilciclopentano	18.25	0.87
32	1-Etil-5-metilciclopenteno	19.93	2.89
33	3-Etil-2,4-pentadien-1-ol	19.43	1.54
34	1,6-Dimetilciclohexeno	21.04	0.30
35	1,4-Dimetilciclohexeno	21.45	1.35
36	3-Etil-2-metil-1,3-hexadieno	23.97	1.16
37	3-Metiloctine	25.82	2.79
38	p-xileno	26.12	14.04
39	o-xileno	27.84	1.08
40	Propilbenceno	28.46	0.44
41	(Z)-3-Etil-2-metil-1,3-hexadieno	29.03	1.70

Tabla 2.6. Continuación.

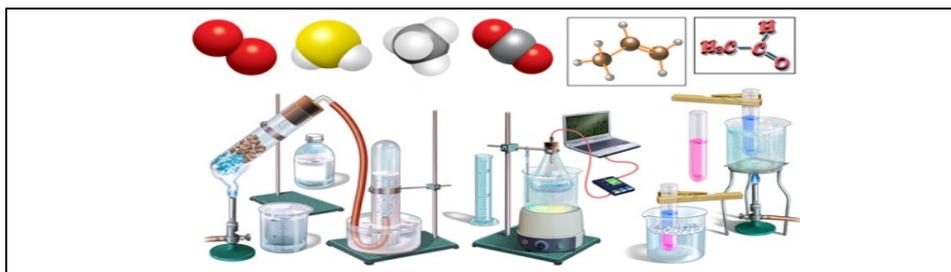
Nº	Compuesto	t _{retención} , min	Proporción, %
42	Trans-1-butenilciclopentano	30.58	0.89
43	2-Metilbicyclo[3,2,1]octano	31	0.59
44	1-Etil-2-metilbenceno	32.56	4.01
45	1-Etil-4-metilbenceno	35.28	6.69
46	4-Metil-1-(1-metiletil)-ciclohexeno	36.01	1.29
47	3-Etil-4,5-dimetil-1,4-hexadieno	37.23	0.20
48	5-Metildecano	38.7	0.20
49	2-Metildecano	39.2	0.37
50	o-cumeno	40.45	0.59
51	1-Nonilcicloheptano	40.82	0.27
52	1-Etil-2,4-dimetilbenceno	42.47	3.81
53	2,3-Dihidro-5-metil-1H-indeno	43.62	0.18
54	1-Metil-4-butilbenceno	44.21	0.54
55	1-Metil-4-(1-metilpropil)-Benceno	45.21	0.61
56	1-Metil-4-(1-metil-2-propenil)benceno	45.88	0.15
57	1-Etil-4-(2-metilpropil)-benceno	48.94	0.12
58	1-Metilpentil-benceno	49.55	0.08
59	1,4-Dimetil-2-(2-metilpropil)-benceno	50.32	0.10
60	1,3-Dimetil-5-(1-metiletil)-benceno	50.6	0.13
61	3-Metil-5-propil-nonano	50.8	0.04
62	1,2-Dimetilcicloocteno	50.8	0.92
63	Tetradecano	55.6	0.05
64	Hexametil-benceno	58.2	0.26
65	Pentadecano	59.9	0.07
66	7-Metil-pentadecano	64.1	0.09
67	Hexadecano	67.9	0.10
68	Heptadecano	71.6	0.09

2.4.2.3. Coque

El contenido de coque depositado en el catalizador se determina mediante combustión a temperatura programada (TPO), con aire como agente oxidante. Previamente, el catalizador desactivado se somete en el propio reactor y a la temperatura de reacción, a un barrido con He durante 20 min. El análisis se ha realizado en una termobalanza *TA Instrument TGA Q5000*, tras un barrido a 400 °C con N₂ (50 ml·min⁻¹), lo que es requerido para homogeneizar el coque y obtener resultados reproducibles (Aguayo y cols., 2003). La muestra es sometida sucesivamente a las siguientes etapas:

- Estabilización de la temperatura inicial, en flujo de N₂ a 200 °C durante 15 min.
- Secuencia de calentamiento (20 °C min⁻¹) hasta 400 °C y mantenimiento de esta temperatura durante 20 min.
- Secuencia de enfriamiento (30 °C min⁻¹) hasta 200 °C y mantenimiento de esta temperatura durante 5 min.
- Estabilización del caudal de aire (40 ml min⁻¹) a 200 °C, durante 15 min.
- Secuencia de combustión (3 °C min⁻¹) hasta 575 °C y mantenimiento de esta temperatura durante 120 min.
- Secuencia de enfriamiento (20 °C min⁻¹) hasta 200 °C y mantenimiento de esta temperatura durante 5 min.

EFECTO DE LA FUNCIÓN ÁCIDA Y DEL AGLOMERANTE EN LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES



3. EFECTO DE LA FUNCIÓN ÁCIDA Y DEL AGLOMERANTE EN LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

Debido a que el comportamiento cinético de los catalizadores es consecuencia de sus propiedades, fundamentalmente de la acidez y la selectividad de forma, en este Capítulo se evalúa la incidencia que tienen en estas propiedades, la naturaleza de la función ácida (SAPO-n y zeolita HZSM-5), la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (en el caso de la zeolita HZSM-5) y las propiedades del material utilizado como aglomerante (bentonita y boehmita). Cabe señalar que a pesar del interés aplicado de la preparación de catalizadores embebidos en una matriz, hay un gran déficit del conocimiento de la incidencia del tipo de aglomerante (binder).

3.1. PROPIEDADES FÍSICAS

3.1.1. *Estructura porosa*

En las Tablas 3.1–3.3 se han relacionado las propiedades de la estructura micro y mesoporosa de las fases activas, aglomerantes y catalizadores finales (como son utilizados): superficie específica BET (micro y mesoporos) (S_{BET}), superficie de microporos (S_{m}), volumen de microporos (V_{m}) y volumen de poros (V_{p}). Estas propiedades se han determinado a partir de las isotermas de adsorción–desorción de N_2 de las Figuras 3.1–3.3. Cabe señalar que las partículas de los aglomerantes se han preparado siguiendo el mismo protocolo de preparación final de los catalizadores, pero sin incorporar la función ácida.

Los valores de las propiedades de las funciones ácidas (Tabla 3.1) corresponden a los canales de los cristales microporosos, cuya superficie contiene los centros ácidos. Por consiguiente estas propiedades son determinantes para conocer la densidad de centros ácidos y la capacidad de desarrollo de diferentes mecanismos de reacción, en virtud de la severidad de la selectividad de forma.

Tabla 3.1. Propiedades de la estructura porosa de las funciones ácidas.

Función ácida	S_{BET}, m² g⁻¹	S_m, m² g⁻¹	V_m, cm³ g⁻¹	V_p, cm³ g⁻¹, 17 < d_p(Å) < 3000
SAPO-18	798	-	0.281	0.361
SAPO-34	611	-	0.243	0.303
HZ-30	520	365	0.157	0.218
HZ-80	489	355	0.151	0.196
HZ-280	425	233	0.101	0.172
K/HZ-280	423	231	0.099	0.170
P/HZ-280	420	230	0.104	0.176

Tabla 3.2. Propiedades de la estructura porosa de los aglomerantes.

Aglomerante	S_{BET}, m² g⁻¹	S_m, m² g⁻¹	V_m, cm³ g⁻¹	V_p, cm³ g⁻¹, 17 < d_p(Å) < 3000
Bentonita	28	7	0.003	0.118
Boehmita	193	18	0.011	0.475

Tabla 3.3. Propiedades de la estructura porosa de los catalizadores.

Catalizador	S_{BET}, m² g⁻¹	S_m, m² g⁻¹	V_m, cm³ g⁻¹	V_p, cm³ g⁻¹, 17 < d_p(Å) < 3000
CS-18/bentonita	236	150	0.072	0.302
CS-34/bentonita	215	103	0.046	0.246
CZ-30/bentonita	202	96	0.042	0.610
CZ-80/bentonita	209	68	0.036	0.414
CZ-280/bentonita	231	108	0.048	0.332
CZ-280/boehmita	301	98	0.051	0.450
K/CZ-280/boehmita	298	90	0.041	0.375
P/CZ-280/boehmita	302	81	0.037	0.385

Cabe señalar que los SAPO-n tienen valores mayores de la superficie específica BET, del volumen de microporos y del volumen total de poros que las zeolitas HZSM-5. Los microporos son los canales internos de los cristales y los mesoporos de estos materiales serán principalmente los espacios entre los cristales individuales. Se observa que el SAPO-18 tiene mayor superficie específica, volumen de microporos y volumen total de poros que el SAPO-34, debido a una pequeña diferencia en la estructura que conforma los canales cristalinos y las cajas en sus

intersecciones (Wragg y cols., 2011). Por otro lado, al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5, disminuyen las diferentes propiedades físicas recogidas en la Tabla 3.1. Además, se observa que la incorporación de P y K en la zeolita HZ-280 tiene un efecto insignificante en las propiedades físicas, acorde con el pequeño contenido del dopante (0.2 % en masa).

En las Figuras 3.2 y 3.3 resulta evidente el profundo cambio de la estructura porosa de la partícula de catalizador, respecto a las funciones ácidas con las que se ha preparado. La estructura ha sido jerarquizada, de forma que los cristales microporosos de la función ácida (con un cierto grado de agregación de los cristales, inherente a estos materiales (Castaño y cols., 2013)) están embebidos en una matriz de mesoporos y macroporos, la cual es diferente en función del aglomerante, dado que como se ve en la Figura 3.4, la bentonita y la boehmita generan una estructura de mesoporos diferente en la matriz.

Como resultado de la aglomeración disminuye la superficie específica por unidad de masa, principalmente por la dilución con el aglomerante e inerte, que tienen menor superficie específica, lo que tiene un efecto más importante para la aglomeración con bentonita, porque la boehmita calcinada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) tiene una estructura mesoporosa desarrollada, que le confiere valores notables del volumen de poros y de la superficie específica BET (Tabla 3.2).

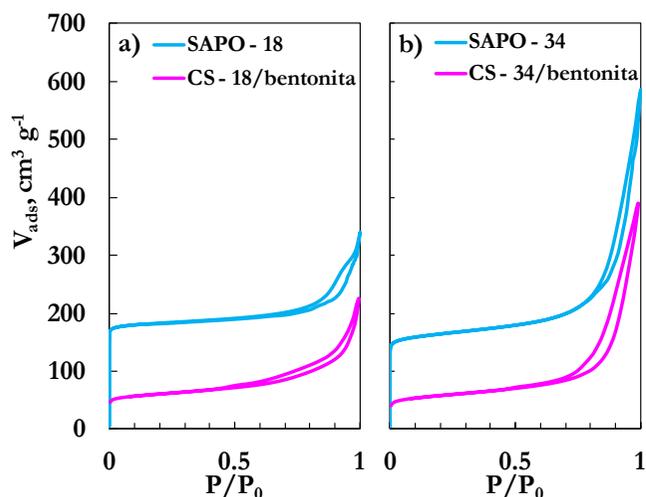


Figura 3.1. Comparación de las isothermas de adsorción–desorción de N_2 de las funciones ácidas de SAPO-18 (a) y SAPO-34 (b) y de los catalizadores preparados aglomerando estas funciones con bentonita.

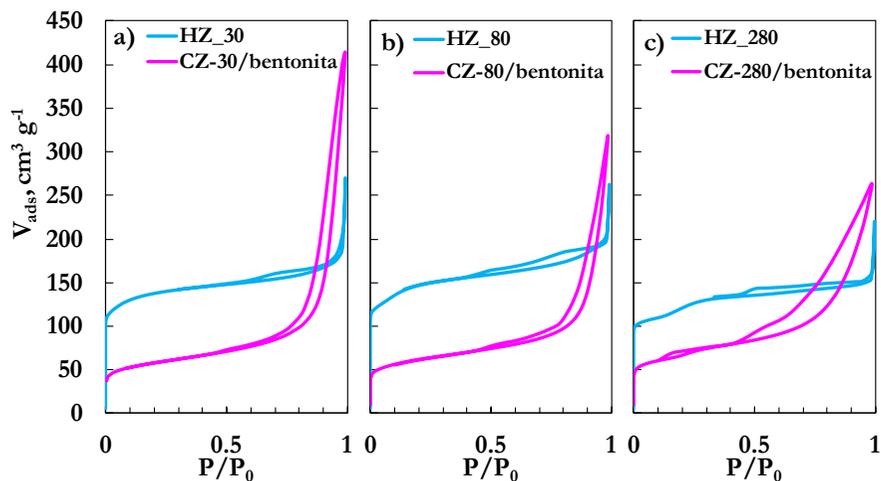


Figura 3.2. Comparación de las isothermas de adsorción–desorción de N_2 de las funciones ácidas de la zeolita HZSM-5 con diferente relación SiO_2/Al_2O_3 , 30 (a), 80 (b) y 280 (c), y de los catalizadores preparados aglomerando estas funciones con bentonita.

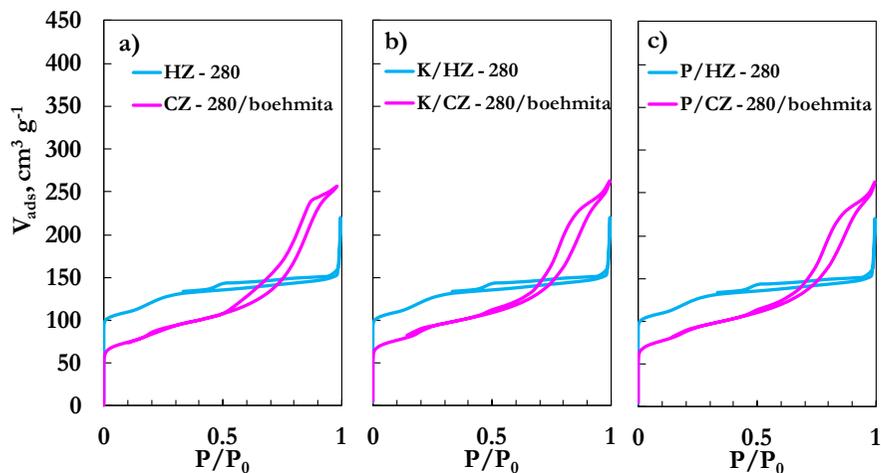


Figura 3.3. Comparación de las isothermas de adsorción–desorción de N_2 de las funciones ácidas de la zeolita HZSM-5 con relación SiO_2/Al_2O_3 de 280, sin modificar (a), y modificada con K (b) y con P (c), y de los catalizadores preparados aglomerando estas funciones con boehmita.

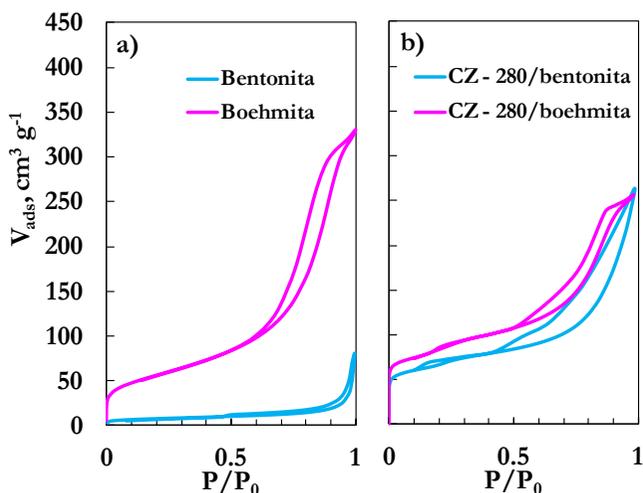


Figura 3.4. Comparación de las isothermas de adsorción–desorción de N_2 de los dos aglomerantes (a) y de los catalizadores de la zeolita Z–280 preparados con ambos aglomerantes (b).

En las propiedades de las Tablas 3.2 y 3.3 no se refleja el volumen de los macroporos de los aglomerantes y de los catalizadores. Estos macroporos no tendrán una incidencia directa en la cinética del catalizador fresco, si bien facilitarán la difusión hacia el exterior de las partículas de catalizador de componentes pesados del medio de reacción, posibles precursores del coque, atenuando la desactivación. Como los macroporos están presentes en los aglomerantes y en la α - Al_2O_3 utilizada como carga inerte (la misma y con el mismo contenido en todos los casos), la estructura macroporosa de la matriz es similar para todos los catalizadores preparados con el mismo aglomerante. En la Figura 3.5 se muestra la distribución del tamaño de los poros (mesoporos y macroporos) determinado por porosimetría de intrusión de Hg, para los catalizadores CZ–280/bentonita y CZ–280/boehmita. Los resultados para el resto de los catalizadores son similares.

El primer pico (para un diámetro de poro entre 180 y 10 μm) corresponde al espacio entre partículas de catalizador. El segundo pico, correspondiente al volumen acumulado hasta un valor aproximado del diámetro de poro de 0.03 μm ($d_p > 300$ Å) para el catalizador de bentonita (Figura 3.5a) y de 0.05 μm ($d_p > 500$ Å) para el de boehmita (Figura 3.5b), cuantifica al volumen de macroporos en la partícula de catalizador, los cuales corresponden al aglomerante y a la α - Al_2O_3 incorporada como carga inerte.

El volumen de mesoporos es el acumulado entre $0.05 \mu\text{m}$ y $0.003 \mu\text{m}$ ($500 \text{ \AA} > d_p > 30 \text{ \AA}$) para el catalizador de bentonita y entre $0.03 \mu\text{m}$ y $0.003 \mu\text{m}$ ($300 \text{ \AA} > d_p > 30 \text{ \AA}$) para el catalizador de boehmita. Es destacable el elevado volumen de mesoporos en el segundo, característico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

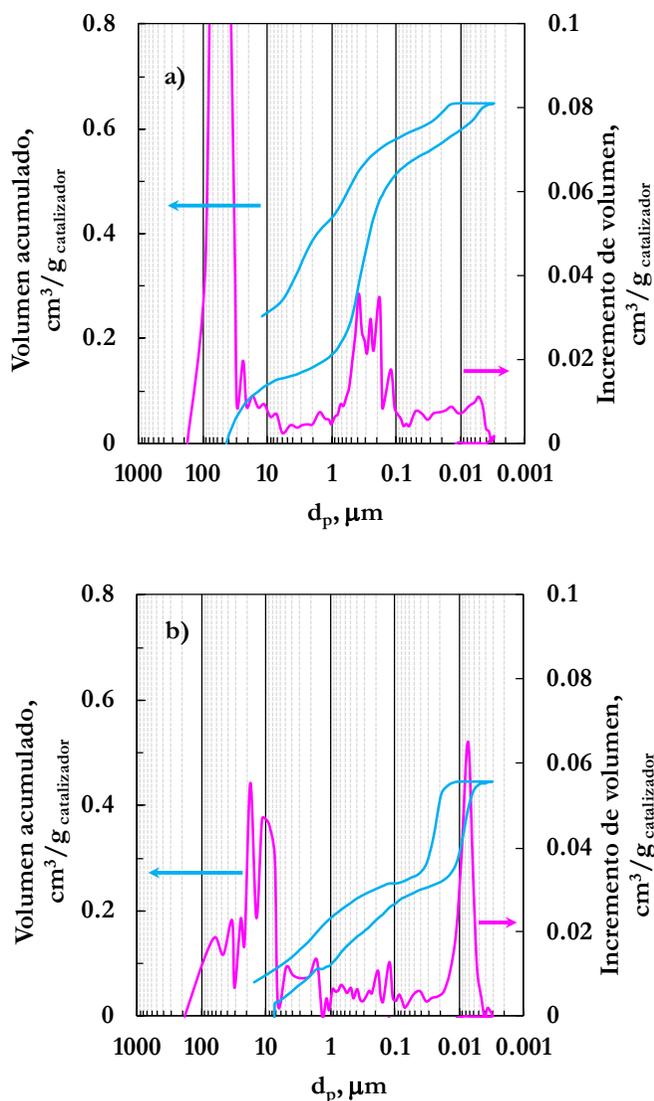


Figura 3.5. Distribución del tamaño de meso y macroporos para los catalizadores CZ-280/bentonita (a) y CZ-280/boehmita (b).

3.1.2. Propiedades mecánicas

En la Figura 3.6 se muestran los resultados de los ensayos de atrición. Se observa que la boehmita calcinada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Figura 3.6b) es capaz de soportar el doble de fuerza de atrición que la bentonita (Figura 3.6a), lo cual ratifica la elevada resistencia mecánica de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tal y como ha sido preparada (Apartado 2.1.2.1). Esta cualidad, junto con el elevado volumen de mesoporos, hace que la utilización de boehmita como aglomerante sea muy adecuada para la utilización del catalizador en reactores que como el fluidizado exigen de una elevada resistencia mecánica.

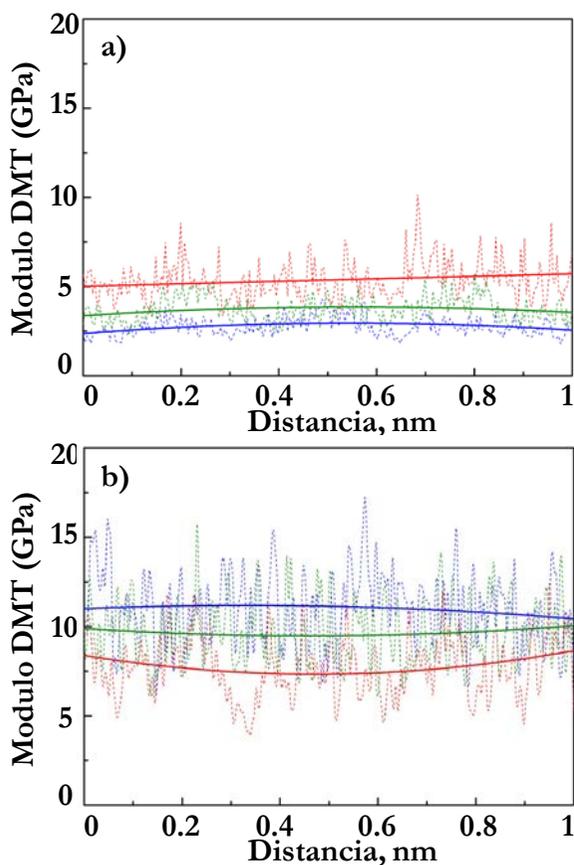


Figura 3.6. Módulo DMT de atrición para la bentonita (a) y la boehmita (b).

3.2. PROPIEDADES QUÍMICAS Y ESTRUCTURALES

3.2.1. Composición de la zeolita modificada

En la Tabla 3.4 se muestra contenido de metal de la zeolita HZ-280 modificada con P o K, en las que se ha obtenido un contenido de metal igual o muy próximo al nominal, lo que pone de manifiesto que es adecuado el método de incorporación seguido (impregnación a humedad incipiente).

Tabla 3.4. Contenido metálico de la zeolita modificada.

Zeolita	% metal nominal	% metal real
P/HZ-280	0.2	0.18
K/HZ-280	0.2	0.20

3.2.2. Propiedades estructurales

En la Figura 3.7 se muestran los difractogramas de DRX normalizados de los dos silicoaluminofosfatos utilizados (SAPO-18 y SAPO-34) (gráfica a), y de la zeolita HZ-280, boehmita y catalizador CZ-280 aglomerado con boehmita (gráfica b). Los difractogramas de los SAPO-n y de la zeolita son los característicos de estos materiales cristalinos (Epelde, 2013), cristalinidad que se mantiene en el catalizador, mientras que la boehmita calcinada tiene una estructura amorfa, propia de la γ -Al₂O₃.

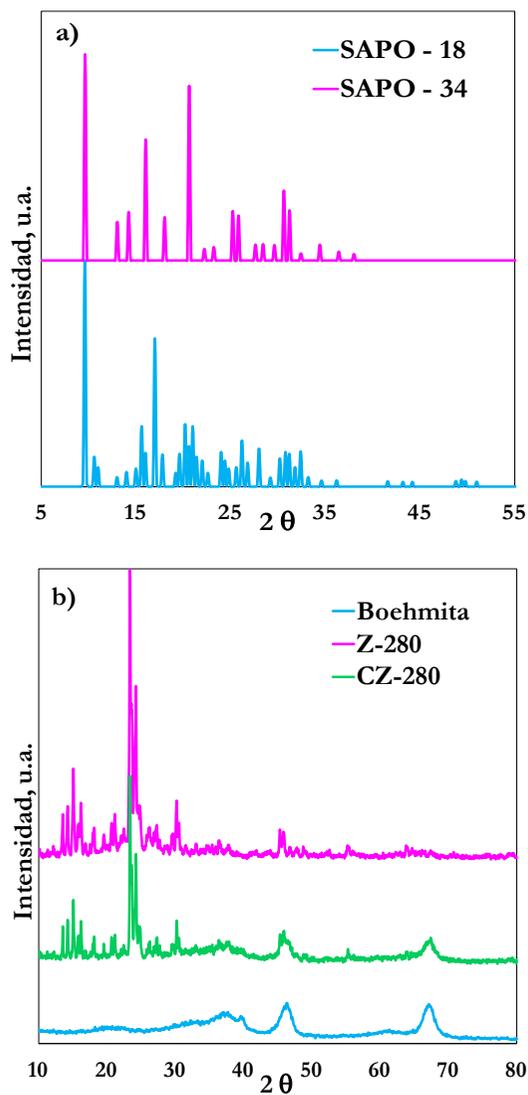


Figura 3.7. Difractogramas de rayos X de los SAPO-n (a) y de la zeolita HZ-280, boehmita y el catalizador correspondiente (b).

3.3. ACIDEZ

3.3.1. Acidez total y distribución de fuerza ácida

3.3.1.1. Aglomerantes

La acidez de los materiales utilizados como aglomerantes puede tener una incidencia importante en el comportamiento cinético, una vez que estos materiales configuren la matriz de la partícula de catalizador y estén activados por calcinación, en particular la boehmita, que pasa a formar γ -Al₂O₃. Es por tanto conveniente estudiar la acidez de estos materiales ya activados, para comprender mejor la acidez del material compuesto que es el catalizador.

En la Figura 3.8a (correspondiente al perfil TPD de NH₃) se observa la dificultad para el estudio con esta técnica de la acidez de materiales con poca acidez o de pequeña fuerza ácida (como en particular la bentonita o como sucede también con catalizadores en avanzado estado de desactivación), de forma que la medida está en el límite del error experimental. Sin embargo, con el TPD–craqueo de t–BA (Figura 3.8b) se cuantifican los resultados de acidez total con nitidez y las temperaturas de craqueo de la base (indicativas de la fuerza ácida) están mejor definidas que en el TPD de NH₃. Los índices de acidez obtenidos con esta técnica se han relacionado en la Tabla 3.5.

Comparando los resultados para los dos aglomerantes, es notable la mayor acidez total de la boehmita calcinada (γ -Al₂O₃) (0.14 mmol_{t-BA} g⁻¹) respecto a la bentonita, cuya acidez total (0.05 mmol_{t-BA} g⁻¹) será insignificante comparada con la de la función ácida. Curiosamente, la posición del pico de craqueo en la Figura 3.8b es de 50 °C menos para la bentonita, lo que indica la existencia de algunos centros fuertemente ácidos (desde la perspectiva de craqueo de t–BA).

La medida de la distribución de fuerza ácida de los dos aglomerantes obtenida por seguimiento calorimétrico de la adsorción diferencial de NH₃ (Figura 3.9), pone de manifiesto la existencia de los pocos centros fuertemente ácidos para la bentonita que se habían identificado en el TPD–craqueo de t–BA y que ahora son selectivamente neutralizados al comenzar el análisis. Ahora bien, la acidez media de los centros ácidos de la γ -Al₂O₃ (70 kJ mol_{t-BA}⁻¹) es muy superior a la de los centros de la bentonita (50 kJ mol_{t-BA}⁻¹). Esta fuerza ácida de la bentonita es considerada insuficiente para que el material sea significativamente activo en las etapas del esquema cinético de transformación de DME en hidrocarburos.

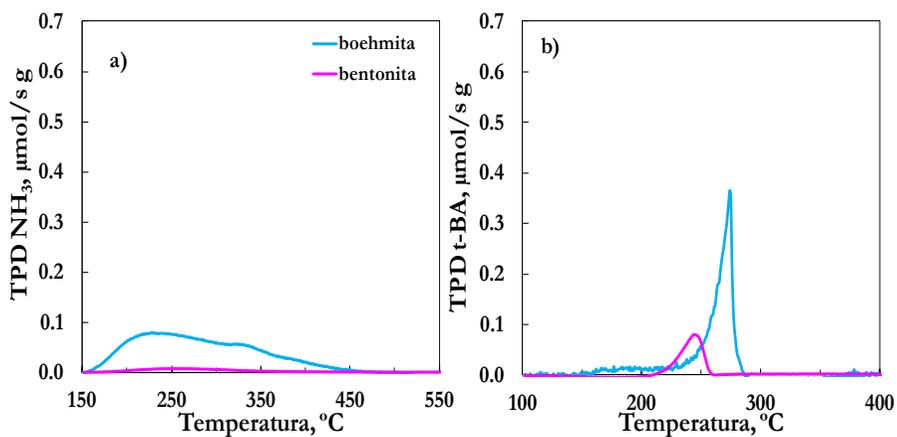


Figura 3.8. Perfiles TPD de NH_3 (a) y de t-BA (b) de los dos aglomerantes.

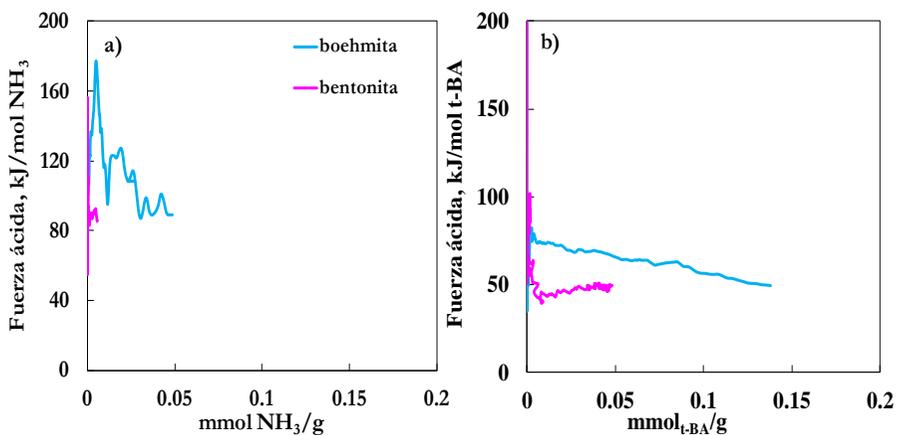


Figura 3.9. Distribución de fuerza ácida de los dos aglomerantes.

Tabla 3.5. Índices de acidez de los dos aglomerantes determinados con t-BA.

Aglomerante	Acidez total, $\text{mmol}_{\text{t-BA}} \text{g}^{-1}$	Fuerza ácida media, $\text{kJ mol}_{\text{t-BA}}^{-1}$	Pico en el TPD	
			$(T_{\text{máx}})_1, ^\circ\text{C}$	$(T_{\text{máx}})_2, ^\circ\text{C}$
Bentonita	0.05	70	-	241
Boehmita	0.14	50	-	298

3.3.1.2. Catalizadores SAPO-n

La acidez total y fuerza ácida de los SAPO-n ha sido determinada utilizando NH_3 , debido a las limitaciones difusionales de bases de mayor tamaño, como la t-BA, en los microporos de estos materiales (Aguayo y cols., 2005a). En la Figura 3.10 se muestran las curvas TPD de los SAPO-n (gráfica a) y de sus catalizadores (con bentonita como aglomerante) (gráfica b), y en la Figura 3.11 se muestra la distribución de fuerza ácida (medida calorimétrica de la adsorción diferencial de NH_3). En la Tabla 3.6 se han relacionado los valores de la acidez total, fuerza ácida media y los valores de temperatura correspondientes a los picos de las curvas TPD, que también indican la fuerza ácida de los centros.

La acidez total del SAPO-34 (área bajo la curva TPD) ($0.64 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$) es notablemente superior a la del SAPO-18 ($0.37 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$) (Figura 3.10a) y la fuerza ácida media de los centros es también notablemente superior (Figura 3.11a). La diferencia de estas propiedades puede relacionarse con la diferente conformación de la estructura de Si/Al/P, porque en el SAPO-34 el Si sustituye al P en el protogel inicial (AlPO_{4-n}), mientras que en el SAPO-18 el Si sustituye tanto al P como al Al, eliminando parte de los centros Brönsted, lo que tiene como consecuencia un menor número de centros Brönsted para el mismo grado de sustitución de Si (Frache y cols., 2003; Wragg y cols., 2011).

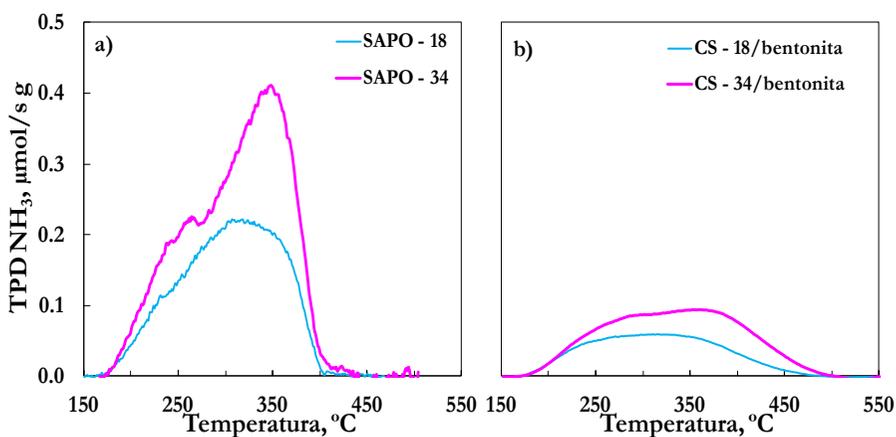


Figura 3.10. Perfiles TPD de NH_3 de los SAPO-n (a) y de los catalizadores correspondientes aglomerados con bentonita (b).

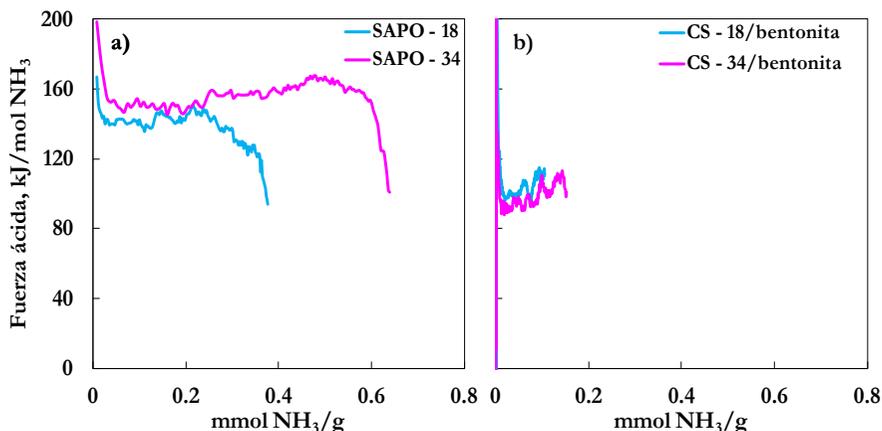


Figura 3.11. Distribución de fuerza ácida de los SAPO-n (a) y de los catalizadores correspondientes aglomerados con bentonita (b).

Tabla 3.6. Índices de acidez de los SAPO-n y de los catalizadores aglomerados con bentonita como aglomerante, determinados con NH_3 .

Función ácida / Catalizador	Acidez total, $\text{mmol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$	Fuerza ácida, $\text{kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$	Pico en el TPD	
			$(T_{\text{máx}})_1, ^\circ\text{C}$	$(T_{\text{máx}})_2, ^\circ\text{C}$
SAPO-18	0.37	142	243	331
SAPO-34	0.64	153	258	348
CS-18/bentonita	0.10	123	249	322
CS-34/bentonita	0.15	127	232	322

Al comparar los índices de acidez de la Tabla 3.6, de las funciones SAPO-n y de los catalizadores correspondientes, se observa que la acidez total de los catalizadores es aproximadamente la cuarta parte de la de su función ácida, lo que corresponde a la dilución de esta función en el catalizador. Sin embargo, la fuerza ácida media disminuye con la aglomeración, lo que indica que con la aglomeración hay una notable eliminación de centros ácidos de los SAPO-n, que afecta principalmente a los más fuertes, que o bien se han ocluido o bien ven limitada su fuerza ácida, lo que parece más probable ante los resultados de acidez total.

3.3.1.3. Catalizadores de zeolita HZSM-5

Tanto las zeolitas HZSM-5, como los catalizadores preparados con ellas, se han caracterizado mediante análisis TPD y calorimetría diferencial de NH_3 y de t-BA. Los resultados son cualitativamente similares, pero dado que con la t-BA se obtiene una diferenciación más nítida del efecto de la composición del catalizador, se han comparado los índices de reacción determinados con t-BA, los cuales se han relacionado en la Tabla 3.7. Estos índices se han determinado con los resultados que se comentan a continuación para valorar sucesivamente el efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ incorporación de K y P, y aglomeración.

Tabla 3.7. Índices de acidez de las diferentes zeolitas y catalizadores, determinados con t-BA.

Función ácida / Catalizador	Acidez total, $\text{mmol}_{\text{t-BA}} \text{g}^{-1}$	Fuerza ácida media, $\text{kJ mol}_{\text{t-BA}}^{-1}$	Pico en el TPD	
			$(T_{\text{máx}})_1, ^\circ\text{C}$	$(T_{\text{máx}})_2, ^\circ\text{C}$
HZ-30	0.82	150	196	267
HZ-80	0.61	144	197	276
HZ-280	0.41	112	206	264
0.2K/HZ-280	0.31	94	210	260
0.2P/HZ-280	0.30	95	212	260
CZ-30/bentonita	0.36	129	204	266
CZ-80/bentonita	0.24	110	217	260
CZ-280/bentonita	0.13	90	232	-
CZ-280/boehmita	0.33	100	230	-
K/CZ-280/boehmita	0.28	98	235	-
P/CZ-280/boehmita	0.26	96	238	-

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

En la Figura 3.12 se muestran los perfiles de TPD–craqueo de t-BA para las zeolitas HZSM-5 con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (gráfica a) y para los catalizadores preparados aglomerando dichas zeolitas con bentonita (gráfica b).

Se observa que los TPD de las zeolitas tienen un perfil característico, con dos picos (Figura 3.12a). Un pico muy pronunciado a baja temperatura, correspondiente a centros ácidos fuertes, con un máximo en torno a 200 °C. El segundo pico,

correspondiente a centros de fuerza media y débil, es más amplio y tiene un máximo peor definido, en el intervalo 260–280 °C.

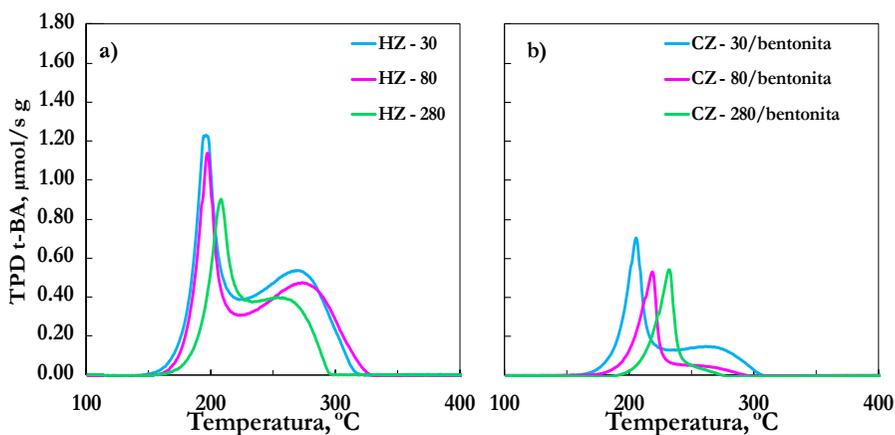


Figura 3.12. Perfiles de TPD–craqueo de t-BA para las zeolitas con diferente relación SiO₂/Al₂O₃ (a) y los catalizadores aglomerados con bentonita (b).

Al aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃ entre 30 y 280, disminuye el área de los dos picos, poniendo de manifiesto que el contenido de Al contribuye a los centros de diferentes nivel de fuerza ácida. Por otro lado, la posición del primer pico no difiere en gran medida para las tres zeolitas, aunque se observa un pequeño desplazamiento hacia temperatura más elevada, en el intervalo 196–206 °C, al aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃ entre 30 y 280, lo que indica una disminución de la fuerza de los centros ácidos fuertes. A su vez, se observa que el área de ambos picos (centros fuertes y débiles) disminuye al aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃, con una importante disminución de la acidez total.

El hecho de que al aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃ disminuye la acidez de la zeolita HZSM-5, con la consiguiente disminución de la densidad de centros ácidos, está bien establecido en la bibliografía (Jung y cols., 2004). Los resultados ratifican esto, y también evidencian la versatilidad de la zeolita HZSM-5 para alcanzar diferentes niveles de acidez total y de fuerza ácida, en virtud de las diferentes relaciones SiO₂/Al₂O₃, porque estas zeolitas pueden prepararse de forma reproducible con valores de esta relación entre 10 y más de 1000 (Ali y cols., 2002) y además, pueden someterse a tratamientos sencillos, como el control de la temperatura de calcinación, para modelar los índices de acidez y de esta forma

aumentar la estabilidad hidrotérmica de la zeolita, optimizar su selectividad y atenuar la formación de coque.

En los catalizadores se mantiene la distribución bimodal para el catalizador CZ-30/bentonita, mientras que para los otros catalizadores con la aglomeración prácticamente desaparecen los centros débilmente ácidos, quedando centros de acidez homogénea, de menor fuerza ácida que los identificados en la zeolitas y cuya fuerza ácida es menor al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estos resultados corresponden a la utilización de bentonita como aglomerante, que como se ha visto en el Apartado 3.3.1.1 tiene una acidez insignificante.

En la Figura 3.13 se comparan las distribuciones de la fuerza ácida de las zeolitas con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, con las de los catalizadores preparados con bentonita como aglomerante. Al igual que los resultados de TPD de t-BA de la Figura 3.12a, en la Figura 3.13a se observa que al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuye la fuerza ácida media, en el intervalo entre 150 y 110 $\text{kJ mol}_{\text{t-BA}}^{-1}$. Como resultado de la aglomeración (Figura 3.12b), disminuye notablemente tanto la acidez total como la fuerza ácida de los centros, siendo muy acusado este último efecto, de forma que los catalizadores tienen una fuerza ácida moderada, característica de una zeolita HZSM-5 con un relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muy superior a la utilizada.

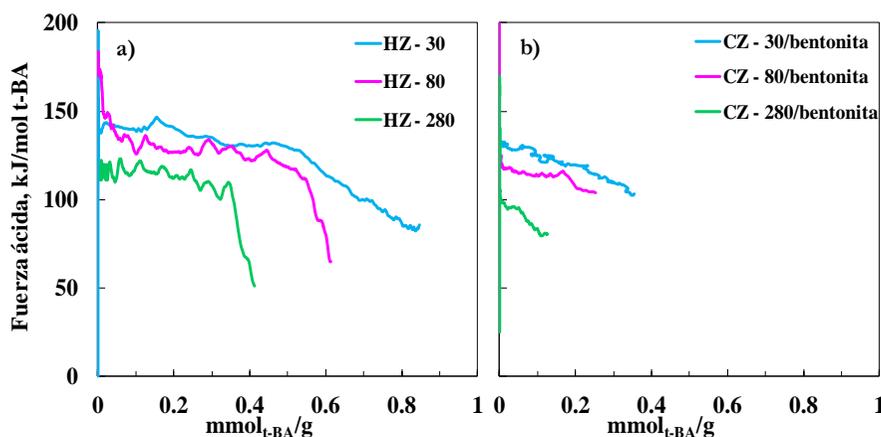


Figura 3.13. Distribución de fuerza ácida de las zeolitas con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) y de los catalizadores aglomerados con bentonita (b).

El hecho de que la acidez total no sufra una disminución tan grande como la esperada por la dilución de la función ácida en la partícula de catalizador, debe atribuirse a que la aglomeración da lugar a una exposición individual de los cristales

de la zeolita a la t-BA, con mejor contacto que cuando se valora la acidez de la zeolita, que formará previsiblemente agregados (Castaño y cols., 2013), con una limitación al proceso de la t-BA.

✓ *Efecto del aglomerante*

En la Figura 3.14, en la que se compara el efecto de la aglomeración con bentonita y boehmita de la zeolita HZ-280, se observa que la acidez media y débil de la γ -Al₂O₃ contribuye a la notable acidez total del catalizador (0.33 mmol_{t-BA} g⁻¹), que es casi el doble que la del preparado con bentonita (0.13 mmol_{t-BA} g⁻¹), con una distribución bimodal (Figura 3.14a), donde es mayoritaria la acidez moderada (de centros que craquean la t-BA en torno a 230 °C) y con una fracción minoritaria de centros débiles, que craquean la t-BA a mayor temperatura.

Además, comparando el desplazamiento a mayor temperatura del máximo del pico mayoritario de la Figura 3.14a, para los dos aglomerantes, así como el desplazamiento a menores valores del calor deprendido en su neutralización (Figura 3.14b), se observa que la fuerza ácida de los centros disminuye menos al utilizar boehmita, probablemente por una aglomeración más favorable con la γ -Al₂O₃ para el acceso con la t-BA.

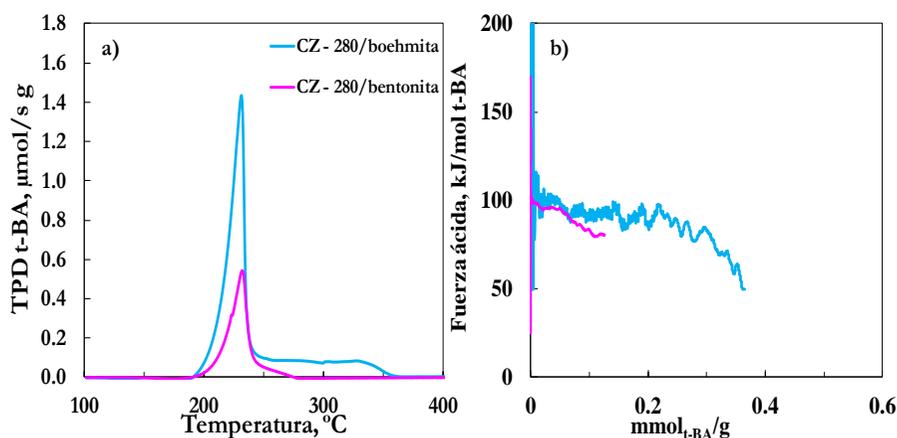


Figura 3.14. Comparación de los perfiles de TPD–craqueo de t-BA (a) y de la distribución de fuerza ácida (b), para los catalizadores preparados con los dos aglomerantes.

✓ Efecto de las modificaciones de la zeolita HZSM-5

En la Figura 3.15 se muestra el efecto de la incorporación de 0.2 % de P y de K en la zeolita HZ-280 sobre los perfiles de TPD–craqueo de t-BA de la zeolita (gráfica a) y de los catalizadores preparados con la zeolita sin modificar y modificada, utilizando boehmita como aglomerante (gráfica b). Los resultados de la Figura 3.16 corresponden a la distribución de fuerza ácida de las zeolitas (a) y de los catalizadores (b).

La incorporación de P ó K en la zeolita tiene un efecto cualitativamente similar (Figura 3.15a), con una disminución acusada de la acidez total (desde 0.33 hasta 0.26 $\text{mmol}_{\text{t-BA}} \text{g}^{-1}$), donde es notable la disminución de los centros de diferente fuerza ácida, manteniéndose una distribución bimodal en la que los centros mayoritarios (que conforman el pico a menor temperatura) tienen menor fuerza ácida que los originales. El efecto de atenuación de la fuerza ácida es ligeramente mayor con la incorporación de K.

La aglomeración de la zeolita para preparar el catalizador disminuye la cantidad de centros de diferente fuerza ácida (Figura 3.15b), generando una estructura de acidez más homogénea que la de la zeolita original, con centros de menor fuerza ácida. El efecto de la incorporación de P y K es complementario para este objetivo, siendo notablemente mayor el del K.

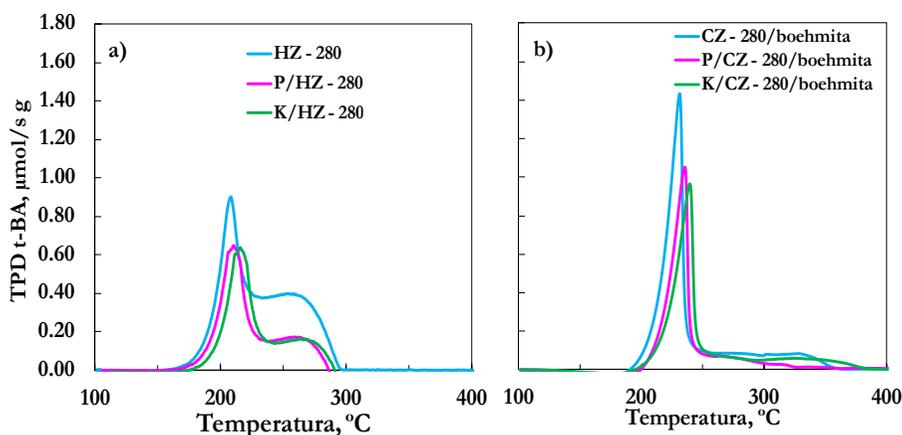


Figura 3.15. Efecto de la incorporación de P y K sobre los perfiles TPD–craqueo de la zeolita (a) y de los catalizadores preparados con boehmita (b).

Estos efectos de la incorporación de P y K sobre la distribución de la fuerza ácida de la zeolita son evidentes en la Figura 3.16a, e igualmente en la Figura 3.16b se observa el efecto acumulado de la aglomeración y dopaje de la zeolita, resultando un catalizador con una acidez homogénea, constituida por centros de débil fuerza ácida, en el intervalo 80–100 kJ mol⁻¹BA⁻¹.

Los resultados de atenuación de la acidez total y fuerza ácida media con la incorporación de P y K en la zeolita son cualitativamente acordes con los de Epelde (2013), si bien son aquí menores (en particular el del K) al haberse utilizado un menor contenido de metal y porque la zeolita tratada, con una elevada relación SiO₂/Al₂O₃ (280), ya tiene una acidez total reducida y una fuerza ácida moderada, lo que minoriza el efecto relativo de su tratamiento.

La incorporación de P en la estructura de la zeolita HZSM-5 ha recibido mucha atención en la literatura, por el efecto, ratificado aquí, de atenuación de la acidez, lo que aumenta la estabilidad hidrotérmica de la zeolita y mejora la selectividad de productos intermedios del esquema de reacción, como las olefinas en el craqueo de parafinas (Lee y cols., 2013) y en la transformación de metanol (Kaarsholm y cols., 2007) y de etanol (Takahashi y cols., 2012), o para maximizar la selectividad del propileno en la transformación de otras olefinas de menor interés como el etileno y los butenos (Epelde, 2013). Se han dado diferentes interpretaciones al mecanismo de incorporación del P a la estructura de la zeolita, que según Xue y cols. (2007) tiene lugar por la formación de grupos P–OH estabilizados por la estructura de la zeolita, que son hidrotérmicamente estables.

Por otro lado, también es bien conocido el efecto de atenuación de la acidez del K y de los otros metales alcalinos, entre los que Xu y cols. (2011) señalan que la incorporación del K⁺ tiene la característica diferenciada, de afectar no sólo a los centros fuertemente ácidos (como el Li y el Na), sino también a los de fuerza moderada o débil.

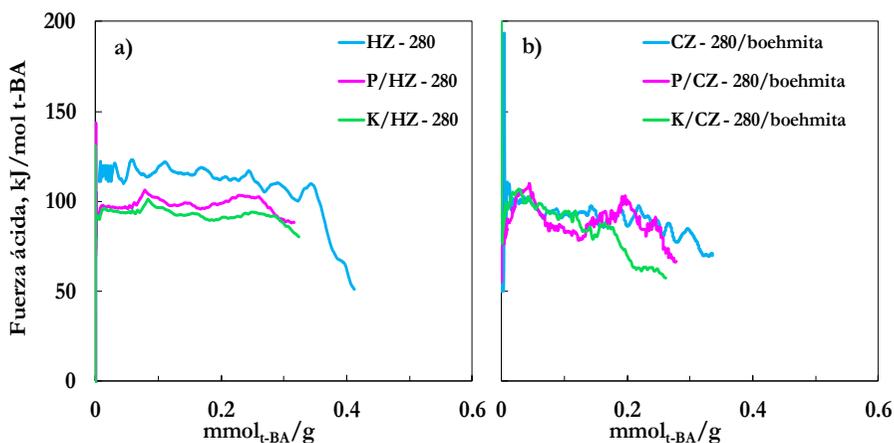


Figura 3.16. Efecto de la incorporación de P y K sobre la distribución de acidez de las zeolitas (a) y de los catalizadores preparados con boehmita (b).

3.3.2. Naturaleza de los centros ácidos

La naturaleza de los centros ácidos (Brönsted o Lewis) se ha determinado mediante el análisis de la región 1300–1700 cm^{-1} del espectro FTIR de la piridina adsorbida a 150 $^{\circ}\text{C}$. La intensidad de la banda a 1545 cm^{-1} corresponde a la vibración de los enlaces C–C del ión piridinio y está relacionada con la cantidad de centros Brönsted (grupos OH esqueléticos asociados a átomos de aluminio en coordinación tetraédrica). La intensidad de la banda a 1455 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace coordinado C–C del complejo con piridina, que es indicador de los centros Lewis (asociados a átomos de Al tricoordinados). La banda a 1490 cm^{-1} es debida a los dos tipos de centros (Busch y cols., 2004). Atendiendo a estas premisas, la relación de centros Brönsted/Lewis (B/L) se determina a partir del cociente de intensidad de las bandas de adsorción de piridina a 1545 cm^{-1} y a 1450 cm^{-1} , teniendo en cuenta los coeficientes de extinción molar de las bandas de absorción correspondientes, los cuales de acuerdo con Emeis (1993) son: $\epsilon_B=1.67 \text{ cm} \mu\text{mol}^{-1}$ y $\epsilon_L=2.22 \text{ cm} \mu\text{mol}^{-1}$.

Desafortunadamente, el pequeño diámetro de los microporos de los SAPO-n genera grandes limitaciones difusionales a la piridina, lo que impide aplicar la técnica para estos materiales de extrema severidad de la selectividad de forma.

En la Figura 3.17 se comparan los espectros FTIR de dos zeolitas HZSM-5 con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (30 y 280) y en la Tabla 3.8 se han relacionado las intensidades de las bandas identificativas y los correspondientes valores de la

relación Brönsted/Lewis. Los resultados son significativos de la atenuación de la intensidad de las bandas de centros Lewis y Brönsted al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo que es un resultado bien establecido en la bibliografía (Zhu y cols., 2005). Este efecto es, por otro lado, coherente con el observado en el Apartado 3.3.2.1 de disminución de la fuerza ácida (en la que tienen los centros Brönsted una responsabilidad directa) al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

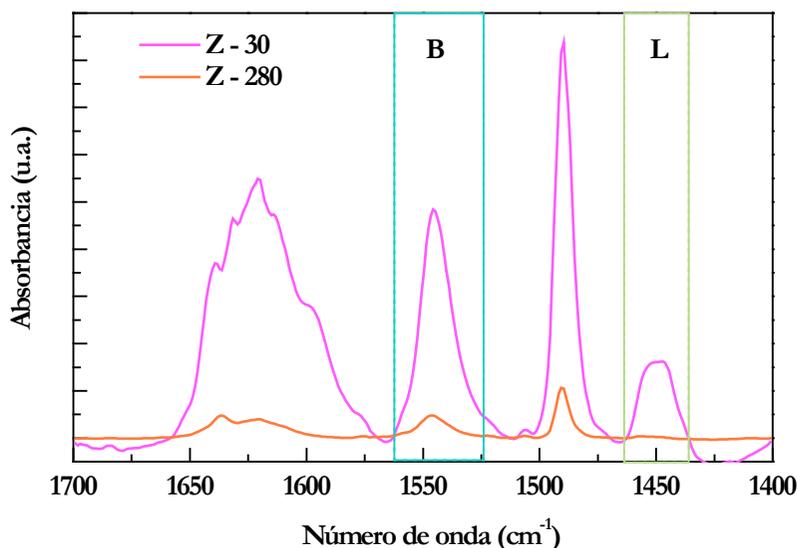


Figura 3.17. Espectro FTIR de la piridina adsorbida en las zeolitas HZSM-5 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 y 280.

Tabla 3.8. Resultados del análisis FTIR de la adsorción de piridina.

Muestra	Intensidad de la banda de adsorción		Relación B/L
	1545 cm^{-1}	1450 cm^{-1}	
Boehmita	0.005	0.003	1.06
HZ-30	0.833	0.253	3.85
HZ-280	0.082	0.005	16.53
CZ-280/boehmita	0.036	0.019	1.89
K/CZ-280/boehmita	0.037	0.021	1.76
P/CZ-280/boehmita	0.029	0.019	1.53

En la Figura 3.18 se observa que la presencia de centros Brönsted en la boehmita calcinada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es insignificante, lo que también es acorde con la débil fuerza ácida de este material, comprobada en el Apartado 3.3.1.1, y que es una característica de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual es utilizada comúnmente como soporte y catalizador cuando se requiere esta propiedad de la función ácida.

Al preparar el catalizador CZ-280/boehmita por aglomeración de estos materiales, la relación Brönsted/Lewis es menor que la de la zeolita original, a lo que contribuirán la eliminación de centros fuertemente ácidos por la aglomeración y la presencia de los centros Lewis de la boehmita calcinada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Por otro lado, la relación Brönsted/Lewis disminuye adicionalmente con la incorporación de P y K en la zeolita HZSM-5. Esta disminución de la acidez de la zeolita con la incorporación de P, y preferentemente de los centros Brönsted, ya ha sido determinada en la bibliografía (Blasco y cols., 2006; Zhao y cols., 2007; Jiang y cols., 2008), así como un efecto similar con la incorporación de K (Zhu y cols., 2005b). Epelde (2013) comprobó el mayor efecto del K, aunque con mayores contenidos de ambos metales que los incorporados aquí. Mediante análisis por espectroscopía RMN determinó que el tratamiento con H_3PO_4 provoca una pérdida conjunta de Al y de Si en la estructura de la zeolita, con transformación parcial del Al de tetraédrico a octaédrico, mientras que el KOH provoca: i) una pérdida selectiva de Al^{IV} (afectando principalmente a los centros más accesibles); ii) una desilicalización severa, fenómenos que tienen como consecuencia una notable disminución de la densidad de centros fuertemente ácidos.

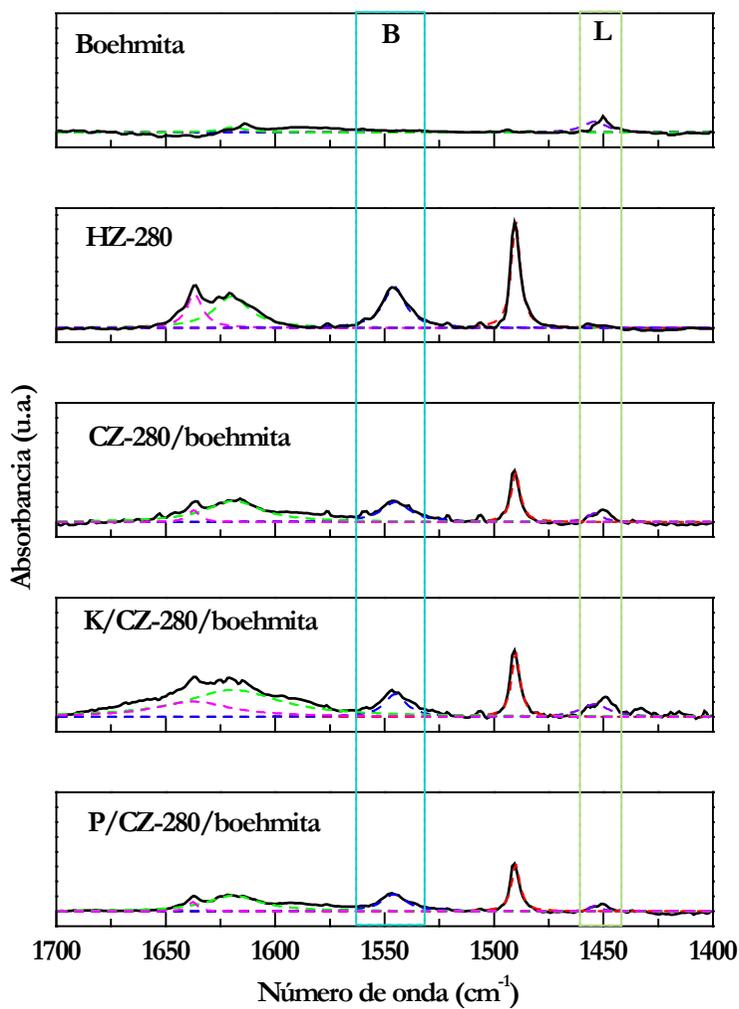
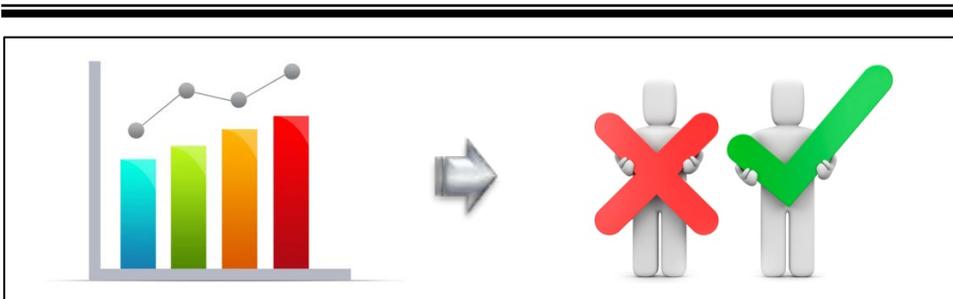


Figura 3.18. Espectro FTIR tras la adsorción de piridina para la boehmita, la zeolita HZ-280 y 3 de los catalizadores sintetizados.

ACONDICIONAMIENTO Y DISCRIMINACIÓN DE CATALIZADORES



4. ACONDICIONAMIENTO Y DISCRIMINACIÓN DE CATALIZADORES

En este capítulo se ha comparado el comportamiento cinético de los catalizadores estudiados en el Capítulo 3, analizando sucesivamente el efecto de la selectividad de forma (comparación de catalizadores de SAPO-n y de zeolita HZSM-5) y de los diferentes índices de acidez (catalizadores de zeolita HZSM-5 sin modificar y con incorporación de P y K), con objeto de establecer un catalizador adecuado para estudiar en los siguientes capítulos el efecto de las condiciones de operación y determinar un modelo cinético para el proceso DTO. Además, se ha prestado atención a la naturaleza del aglomerante de la función ácida (SAPO-n ó HZSM-5) utilizado (bentonita ó boehmita), dado que la boehmita calcinada (γ - Al_2O_3), con una notable acidez débil, además de conferir a la partícula de catalizador una matriz con diferente estructura porosa que la bentonita, podrá contribuir activamente en las etapas del esquema cinético.

Ahora bien, previamente se explica el importante efecto sobre el comportamiento cinético del catalizador de la presencia de H_2O , que tiene un extraordinario papel de inhibición en la formación de olefinas, aspecto no estudiado específicamente en la bibliografía.

La comparación de los catalizadores se ha realizado atendiendo a índices de reacción (conversión, rendimientos de productos y selectividad de olefinas, y estabilidad).

4.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES

En los primeros experimentos, para la puesta a punto de los equipos de reacción y de análisis y para establecer el protocolo de actuación para la reproducibilidad de los resultados alimentando DME puro, se observaron algunas diferencias respecto a la transformación de metanol, en la que el grupo de investigación ya tenía una amplia experiencia utilizando catalizadores similares. Entre las diferencias destacamos dos, a las que prestaremos especial atención: i) el craqueo del DME, con formación de CH_4 y CO (observados en experimentos con bajo tiempo espacial y, en general, en condiciones en las que las etapas catalíticas tienen un limitado avance); ii) la necesidad de eliminar la humedad del catalizador para que éste desarrolle completamente su actividad. En la transformación de metanol, la presencia de CH_4 y CO (ambos productos del craqueo del metanol y el CH_4 también del craqueo de los hidrocarburos) es insignificante por debajo de

400 °C y, por otro lado, no se requiere un acondicionamiento previo del catalizador para conseguir un comportamiento cinético reproducible.

4.1.1. Craqueo térmico del DME y condiciones de reacción

En la Figura 4.1 se muestra la concentración (fracción molar) de los productos en un experimento “en blanco”, sin catalizador y utilizando un lecho de CSi, material de nula acidez y por tanto inerte para las etapas del esquema de reacción de la transformación de DME en hidrocarburos. El experimento se ha realizado con una secuencia creciente de temperatura, de 1 °C min⁻¹, en el intervalo entre 200 y 550 °C.

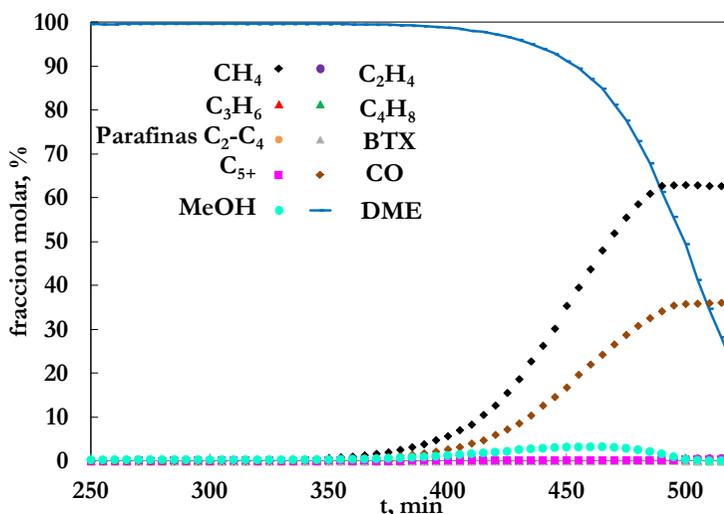


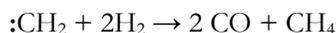
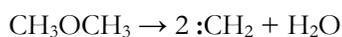
Figura 4. 1. Evolución con la temperatura de los productos de craqueo del DME.

Se observa que por encima de 350 °C se produce el craqueo térmico del DME con formación de CH₄ y CO, y dado que la formación de CO₂ es insignificante, previsiblemente por la estequiometría:

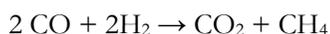


Si bien este craqueo no es significativo hasta 400 °C, por encima de esta temperatura aumenta exponencialmente, con la potencial contribución del craqueo de los hidrocarburos del medio de reacción, que se ha comprobado que es significativo a esta temperatura (Epelde y cols., 2014d).

Ghaviour y cols. (2014) destacan que la formación de CH₄ es mayor en la transformación de DME que en la de metanol. Basándose en el mecanismo de radicales libres considerado en esa época, Mihail y cols. (1983) consideran que la responsabilidad de formación de CH₄ en la transformación del metanol corresponde al DME, por el mecanismo radicalario:



Otro posible esquema cinético, establecido por Obrzut y cols. (2003), considera la formación adicional de CO₂:



Por encima de 360 °C se forma metanol (Figura 4.1), producto de la hidrólisis del DME con el H₂O adsorbida en el catalizador (el cual no se había acondicionado como se indica en el Apartado 4.1.3), y por tanto generando una pequeña concentración de metanol, que no se observa por encima de 500 °C, porque presumiblemente desaparece por craqueo. La formación de hidrocarburos en todo el intervalo de temperatura corresponde a concentraciones insignificantes.

Este ensayo plantea la necesidad de adoptar 400 °C como la temperatura límite para la transformación catalítica de DME puro, minimizando la formación de CH₄ y CO, si bien debe tenerse en cuenta que en presencia de catalizador se minimizan las etapas competitivas de craqueo térmico, que son desfavorecidas ante las etapas catalíticas, más rápidas.

Con ensayos de esta naturaleza, se han establecido las siguientes condiciones de reacción para la comparación de los diferentes catalizadores: alimentación, DME puro; presión, 1.5 atm; 350 y 400 °C; tiempo espacial, 1.25 g_{zeol} h mol⁻¹; tamaño de partícula del catalizador, 0.125-0.3 mm; tiempo de reacción, 4 h. Debe observarse que el tiempo espacial se ha calculado referido a la masa de función ácida, g_{zeol}, para así comparar adecuadamente los catalizadores preparados mediante aglomeración con bentonita y boehmita, dado que estos materiales se utilizan con diferente contenido en la partícula, de 25 y 50 % en masa, respectivamente.

4.1.2. Productos e índices de reacción

Los resultados de esta tesis se han cuantificado con los siguientes índices de reacción:

$$\text{Conversión, definida como: } X = \frac{\sum F_i}{F_0} \quad (4.1)$$

donde F_i y F_0 son los caudales molares de los productos carbonados (no se considera el H_2O) y del DME, respectivamente, en unidades de C contenidas. El metanol en la corriente de salida, en equilibrio termodinámico con el DME no reaccionado, no se considera como producto.

$$\text{Rendimiento de un producto o fracción de productos } i: R_i = \frac{F_i}{F_0} \quad (4.2)$$

$$\text{Selectividad de un producto o fracción de productos } i: S_i = \frac{F_i}{\sum F_i} = \frac{R_i}{X} \quad (4.3)$$

Índice de desactivación, t_{90} , definido como el tiempo en el que la conversión es $0.9(X)_{t=0}$.

Como ejemplo de los resultados de los ensayos cinéticos, en la Figura 4.2 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión y de los rendimientos de las diferentes fracciones de productos, para un experimento realizado utilizando el catalizador CZ-280/bentonita (sin activar con el barrido descrito en el Apartado 4.1.3), a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y con un tiempo espacial de $1.25\text{ g}_{\text{zeol}}\text{ h mol}_C^{-1}$. Como productos o fracciones de productos de interés, se han establecido los siguientes: etileno (C_2H_4), propileno (C_3H_6), butenos (C_4H_8 , que comprende los isómeros: iso-buteno, 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno), aromáticos (BTX; benceno, tolueno y xilenos); alifáticos C_5-C_{10} (C_5^+), parafinas C_2-C_4 (etano, propano, i-butano y n-butano); metano (CH_4), monóxido y dióxido de carbono (CO y CO_2). Cabe señalar que en las condiciones de reacción, los rendimientos de CH_4 y CO son extremadamente pequeños. Por otro lado, al no considerarse como producto, no se ha mostrado en la Figura 4.2 el rendimiento de metanol, que es aproximadamente el 10 % del DME no convertido. Téngase en cuenta que el avance de la hidrólisis del DME estará limitado por la pequeña concentración de H_2O en el medio de reacción.

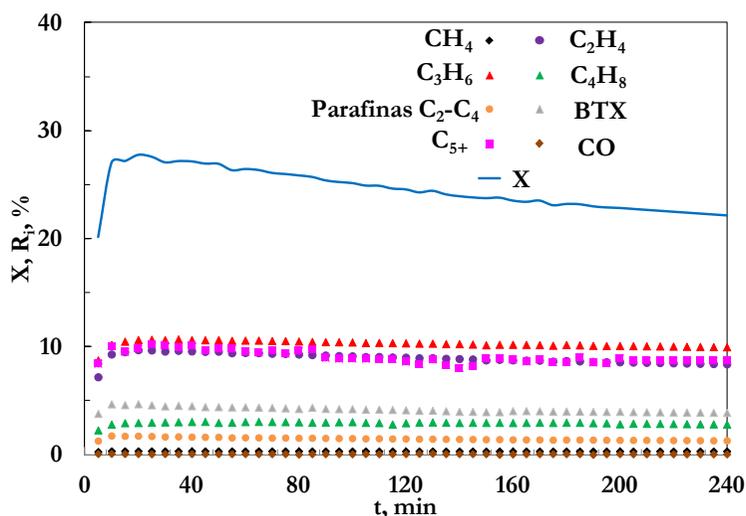


Figura 4.2. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de productos. Condiciones de reacción: catalizador CZ-280/bentonita; 350 °C; W/F_0 , 1.25 $g_{zeol} h mol_C^{-1}$.

Los resultados de la Figura 4.2 son acordes con el presumible esquema cinético (Figura 4.3) para la transformación de DME en hidrocarburos, con olefinas C_2 - C_4 como productos primarios y con parafinas C_2 - C_4 e hidrocarburos más pesados como productos secundarios. Los agrupamientos de las fracciones de productos de este esquema cinético son los establecidos en la bibliografía para la transformación de DME en hidrocarburos (Al-Dughaiter y de Lasa, 2014) y permiten comprender la evolución de la distribución de productos con el avance de la reacción.

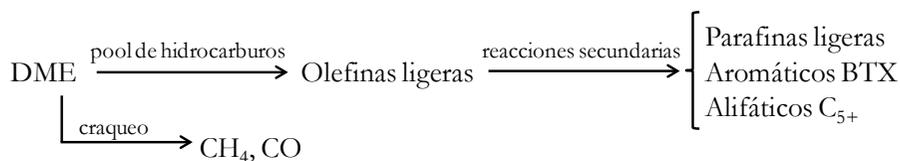


Figura 4.3. Esquema de reacción simplificado de la transformación de DME en hidrocarburos.

Cabe señalar que el esquema de la Figura 4.3 es similar al bien establecido para la transformación de metanol sobre diferentes catalizadores (SAPO-34, SAPO-18, zeolita HZSM-5) (Gayubo y cols., 2000, 2007; Aguayo y cols. 2010), pero en este

caso el metanol se considera que está en equilibrio termodinámico con el DME desde la entrada del reactor (por la rápida deshidratación del metanol). Sin embargo, alimentando DME puro la formación de metanol por hidrólisis está severamente limitada por el menor contenido de H₂O en el medio de reacción. El H₂O en el medio será fundamentalmente la liberada en la transformación de los iones metoxi en olefinas ligeras mediante el mecanismo denominado genéricamente de “pool de hidrocarburos”.

En la Figura 4.2 se aprecia un periodo inicial de inducción (de 10 min aproximadamente). La existencia de este periodo es una característica del mecanismo de *pool* de hidrocarburos, de la transformación de metanol y DME en hidrocarburos, que tiene una etapa inicial de formación de intermedios (polimetilbencenos), intermedios activos en la formación de olefinas, las cuales son los productos primarios en la corriente gaseosa (Apartado 1.4.2). Este periodo de inducción es característico en la transformación de metanol (Gayubo y cols., 2007) y también es observado en la de DME (Zhu y cols., 2010), siendo apuntado como una característica común (Ghaviyoun y cols., 2014; Li y cols., 2014a), que da pie a la consideración de que ambas reacciones tienen mecanismos comunes. Tras este periodo inicial, en el que aumenta la conversión, se hace visible una lenta disminución de la conversión con el tiempo, como consecuencia de la desactivación del catalizador. Debido a la desactivación, disminuye con el tiempo el rendimiento de los productos finales del esquema cinético de la Figura 4.3 (parafinas ligeras, aromáticos BTX e hidrocarburos lineales C₅₊), cuya formación a partir de las olefinas ligeras (por reacciones de transferencia de hidrógeno, ciclación, aromatización, isomerización, y alquilación) se ve desfavorecida con el bloqueo parcial por coque de la estructura microporosa del catalizador (que aumenta la severidad de la selectividad de forma) y por la disminución de la acidez. Como consecuencia, el avance de las etapas del esquema de la Figura 4.3 sufre un retroceso, con un aumento del rendimiento de propileno. Sin embargo, el rendimiento de etileno disminuye ligeramente, por el carácter predominante de producto secundario en las condiciones de reacción (alimentación de DME puro). En conjunto, al progresar la desactivación aumenta la selectividad total de olefinas, lo que es también una tendencia observada en la bibliografía sobre catalizador de SAPO-34 (Zhu y cols., 2010).

4.1.3. Activación del catalizador

En los ensayos preliminares se ha observado que es necesaria una activación previa del catalizador para que éste desarrolle plenamente su actividad. Si bien

diferentes autores que han estudiado la transformación de DME en olefinas establecen en el procedimiento experimental una etapa de acondicionamiento *in situ* en el reactor, no dan una explicación sobre la razón de este tratamiento y su incidencia en los resultados. Así, diferentes autores (Zhu y cols., 2010; Cui y cols., 2013) realizan un tratamiento térmico de 2 h de duración con una corriente de N_2 a 500 °C. Otros (Cai y cols., 1995; Lee y cols., 2014; Park y cols., 2014) realizan el mismo tratamiento durante 1 h. Cabe señalar, que en la experiencia del grupo en la transformación de metanol, un tratamiento de esta naturaleza no tenía ninguna incidencia en los resultados, lo que indujo a un error experimental en los ensayos preliminares de transformación de DME, porque al no establecer un protocolo de acondicionamiento, los resultados no eran reproducibles, a pesar de que el catalizador (previamente calcinado) está almacenado en recipientes herméticos.

En la Figura 4.4 se muestra la importancia del acondicionamiento del catalizador sobre el comportamiento cinético, comparando la evolución con el tiempo de la conversión de DME, con el catalizador K/CZ-280/boehmita a 400 °C, sin tratar y tras ser sometido a un barrido *in situ*, inmediatamente previo a la reacción, con He y aire como alternativas, a 550 °C, durante 2 h. Se observa que independientemente del gas utilizado, la actividad del catalizador acondicionado es notablemente superior. Este resultado puede servir de ejemplo, porque para el resto de catalizadores se obtiene un efecto igualmente importante del acondicionamiento.

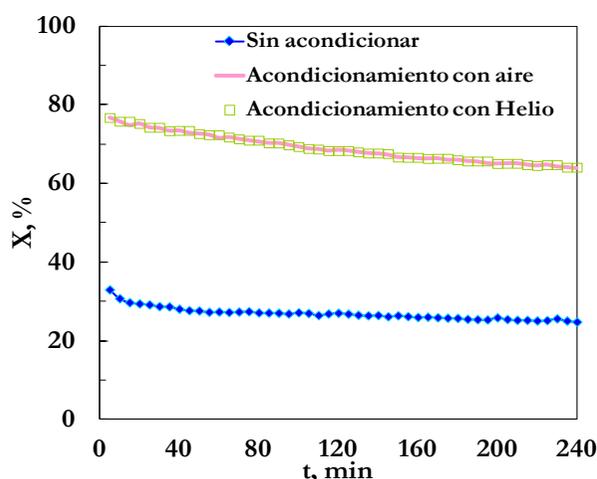


Figura 4.4. Efecto del acondicionamiento del catalizador en la evolución con el tiempo de la conversión. Condiciones de reacción: catalizador, K/CZ-280/boehmita; 400 °C; W/F_0 , 0.65 $g_{zeol} h molC^{-1}$.

La importancia del acondicionamiento del catalizador mediante barrido debe atribuirse a la eliminación del H₂O adsorbida en los centros ácidos. Para ratificar esta justificación se ha estudiado la transformación del DME, mediante FTIR *in situ*, realizando la reacción en la cámara catalítica conectada al equipo FTIR Nicolet 6700 de Thermo Scientific (Apartado 2.2.5.2), con objeto de conocer la naturaleza de las especies adsorbidas.

El procedimiento experimental consta de varias etapas, esquematizadas con la secuencia de temperaturas de la Figura 4.5 y que se resumen a continuación: i) preparación de la pastilla, mediante prensado de 30 mg de catalizador previamente molido; ii) calentamiento; del equipo hasta 150 °C y de la muestra, a vacío, hasta 300 °C con una secuencia de 5 °C min⁻¹; iii) análisis para obtener un resultado “en blanco”, antes del acondicionamiento. La etapa iv), de acondicionamiento, consiste en aumentar la temperatura de la muestra hasta 550 °C con una secuencia de 10 °C min⁻¹ en corriente de aire (35 ml min⁻¹), manteniendo estas condiciones durante 2 h (reproduciendo las condiciones de acondicionamiento utilizadas en el reactor de lecho fijo). Transcurrida la etapa de acondicionamiento, se disminuye la temperatura de la muestra hasta 375 °C (temperatura establecida para la posterior etapa de reacción) y se realiza otro análisis antes de la reacción. La etapa v), de reacción, se realiza a presión atmosférica, inyectando DME en periodos de 2 min, con un caudal de 25 ml min⁻¹ y con un periodo de espera entre inyecciones de 20 min, durante el cual se evacúa la muestra hasta 10⁻³ mmHg y se realiza el análisis.

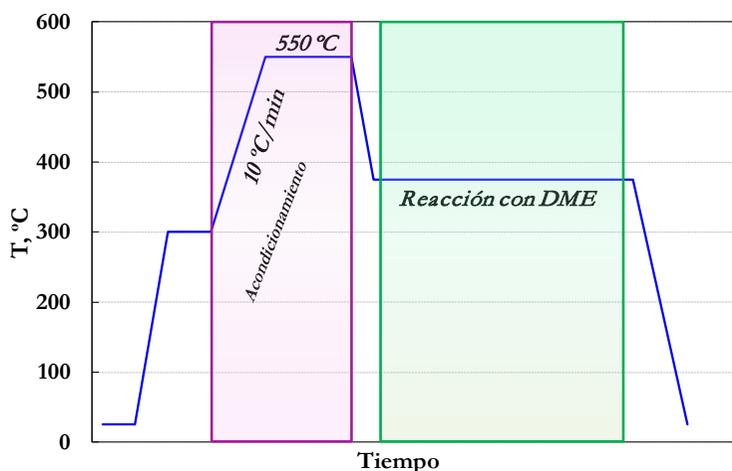


Figura 4. 5. Secuencia de temperatura en las etapas de seguimiento mediante FTIR del acondicionamiento del catalizador y de reacción del DME.

En la Figura 4.6 se muestran los espectros FTIR obtenidos correspondientes al catalizador antes (blanco) y después del acondicionamiento, observándose el desarrollo de dos bandas de los grupos OH de la zeolita HZSM-5 (Figura 4.7) a 3720 cm^{-1} y 3660 cm^{-1} (Rodionov y cols., 2013). Presumiblemente estos centros están parcialmente ocluidos por H_2O adsorbida y son liberados (activados) con el acondicionamiento.

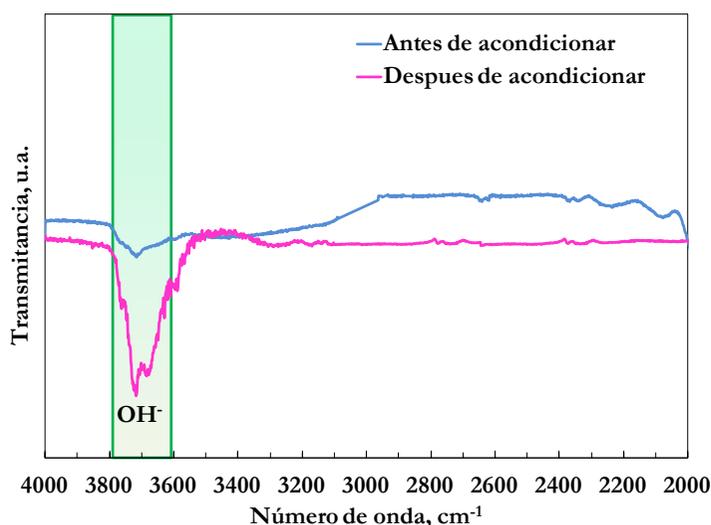


Figura 4. 6. Comparación de espectros FTIR del catalizador CZ-280/boehmita antes y después del acondicionamiento.



Figura 4. 7. Grupos hidroxilo en la zeolita HZSM-5 (Rodionov y cols., 2013).

El hecho de que esta diferencia en el comportamiento cinético del catalizador tras un tratamiento en corriente de gas inerte, no se observe en la transformación de metanol, puede explicarse porque hay una circunstancia diferente en las dos reacciones, como es el contenido de H_2O , elevado en la transformación de metanol,

donde tiene lugar rápidamente la deshidratación de metanol a DME, con la estequiometría:



En consecuencia, a diferencia de lo que sucede en la transformación de DME, en la transformación de metanol la presencia de H_2O en el medio de reacción es inevitable y alcanzará rápidamente el equilibrio de adsorción en los centros ácidos de la zeolita.

Esta interpretación es acorde con el comprobado efecto del contenido de H_2O en el medio de reacción para atenuar la velocidad de las etapas de reacción de la transformación de metanol en hidrocarburos (Gayubo y cols., 2002, 2004).

Tras la alimentación de DME (Figura 4.8) se identifican con claridad nuevas bandas en la superficie del catalizador a la par de una fuerte disminución en la intensidad de las bandas a 3660 y 3720 cm^{-1} de los grupos OH. Las nuevas bandas a 2956 y 2850 cm^{-1} se atribuyen a los grupos metoxi superficiales (CH_3OAl) (Yamazaki y cols., 2012; Batova y cols., 2013). Otras bandas, entre 3020 y 2800 cm^{-1} , se atribuyen a las vibraciones de los enlaces C-H, y las correspondientes a 2998 y 2918 cm^{-1} son características de los grupos metilo del DME adsorbido (Forester y cols., 1986; Forester y Howe, 1987; Celik y cols. 2010; Batova y cols, 2013). Se observa en la Figura 4.8, que la intensidad de estas bandas aumenta a medida que se incorporan nuevos pulsos de DME y progresa la formación de iones metoxi. La formación de las especies superficiales metoxi (o metiloxonio) tras adsorción de DME ha sido determinada en la bibliografía (Forester y cols., 1986; Forester y Howe, 1987; Cheung y cols., 2006) y estas especies son consideradas como un metilcarbonio incipiente (Ono y Mori, 1981). Su formación, es la primera etapa de reacción en la transformación de DME en hidrocarburos, y resulta clave para la activación del DME (Figura 4.9). Por otro lado, debe hacerse hincapié en la reversibilidad de su formación, con el consiguiente efecto de la concentración de DME y metanol, así como de la concentración de centros ácidos.

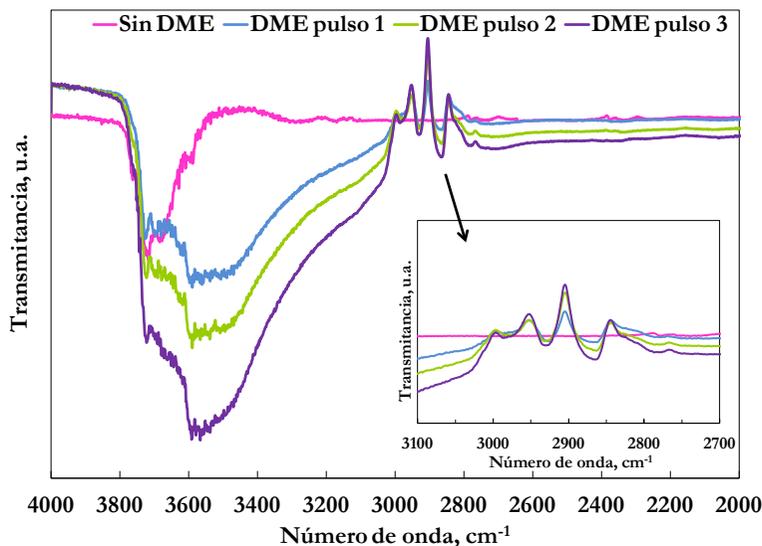


Figura 4. 8. Comparación de los espectros FTIR del catalizador CZ-280/boehmita antes y después de la reacción, mediante sucesivos pulsos de DME. Condiciones de reacción: catalizador, CZ-280/boehmita; 375 °C.

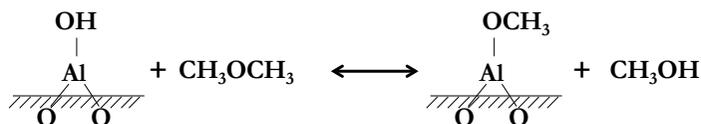


Figura 4. 9. Primera etapa de formación de las especies metoxi desde DME (atenuación de la banda a 3720 cm^{-1}) (Batova y cols, 2013).

El papel clave de los iones metoxi para la formación de las olefinas desde DME ya estaba bien establecido en la bibliografía (Jiang y cols., 2006; Yamazaki y cols., 2012), pero el estudio explicado ha puesto de manifiesto además, la importancia de acondicionar el catalizador, mediante un eficaz barrido con un gas, para liberar los centros ácidos del catalizador y favorecer la formación de los iones metoxi. El papel del H_2O se puede explicar con el esquema de la Figura 4.10 (Jiang y cols., 2006), en el que el metoxi es generado por adsorción del DME en un centro ácido (atenuación de la banda a 3660 cm^{-1} en la Figura 4.8). El metanol liberado genera a su vez otro ión metoxi liberando agua. La presencia de H_2O en el medio desplaza esta etapa, contribuyendo a aumentar la concentración de metanol, lo que contribuye a su vez a desplazar el equilibrio de la primera etapa, disminuyendo

también la densidad de intermedios metoxi en la superficie del catalizador. Igualmente en la Figura 4.9 podría considerarse la segunda etapa, con liberación de agua.

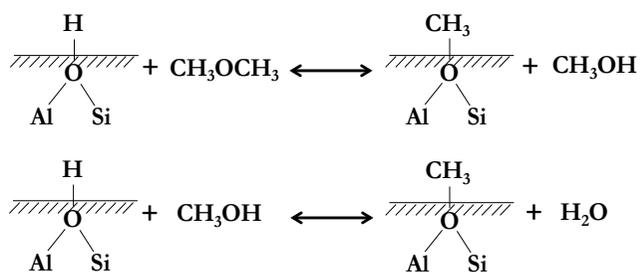


Figura 4. 10. Etapas de formación de las especies metoxi desde DME (atenuación de la banda a 3660 cm^{-1}) (Jiang y cols., 2006).

4.2. CATALIZADORES DE SAPO-n

La comparación de los catalizadores se ha realizado considerando los índices de reacción (conversión, rendimientos de productos y selectividad) a tiempo cero (catalizador fresco) y la estabilidad con el transcurso del tiempo de reacción.

4.2.1. Comportamiento cinético a tiempo cero

En la Figura 4.11 se comparan los resultados obtenidos a tiempo cero para los catalizadores de SAPO-18 y SAPO-34 preparados con bentonita como aglomerante (CS-18/bentonita y CS-34/bentonita), de la conversión y rendimiento de productos (gráficas a y b, correspondientes a dos valores del tiempo espacial) y de la selectividad (gráficas c y d), para la temperatura de reacción de 350 °C. Si bien el tiempo espacial utilizado en los experimentos mostrados en la Figura 4.11a es el mismo que el utilizado para obtener los resultados de la Figura 4.2 con el catalizador CZ-280/bentonita, cabe señalar que la conversión es muy inferior, tal como sucede en la transformación de metanol, donde la conversión con los SAPO-n es inferior a la que se obtiene con zeolitas de similar acidez (Aguayo y cols., 2005a). Atendiendo a las propiedades de los diferentes catalizadores (acidez y estructura porosa) relacionadas en las Tablas 3.3-3.6, la diferente actividad debe atribuirse principalmente al efecto de la topología del catalizador sobre la selectividad de las rutas de formación de olefinas del mecanismo de *pool* de hidrocarburos (Apartado 1.4.2). En síntesis, estas rutas son: i) la sucesiva metilación-craqueo de olefinas, y; ii) la metilación-desalquilación de aromáticos, bien con contracción o sin contracción del anillo (Bjørngen y cols., 2004; Arstad y cols., 2005; Westgard y cols., 2013; Ilias y cols., 2013; Ilias y Bhan, 2014).

La menor reactividad de los catalizadores de SAPO-n puede estar motivada por el hecho de que la topología de la estructura porosa condiciona el mecanismo de *pool* de hidrocarburos y además determina que una de las dos rutas del mecanismo sea la principal, lo cual ya se ha comprobado en la transformación de DME (Olsbye y cols., 2012; Park y cols., 2014). Así, la ruta de metilación de aromáticos es más importante sobre los SAPO-n, cuya estructura porosa dispone de cajas que permiten la ubicación de aromáticos como intermedios, y el crecimiento de cadenas laterales (Song y cols., 2001; Park y col., 2008; Olsbye y cols., 2012). Por el contrario, en la zeolita HZSM-5 (con topología MFI) esta ruta estará limitada estéricamente (por la ausencia de cajas) y por tanto predomina la metilación-craqueo de las olefinas (Li y cols., 2011b; Ilias y cols., 2013), favorecida por la contrastada capacidad de craqueo

unimolecular de esta zeolita, a la que contribuye la topología de los canales y la densidad de centros ácidos.

Además de la severidad de la selectividad de forma tendrá incidencia en la importancia relativa de cada ruta, la concentración de olefinas y de aromáticos en el medio, por el efecto autocatalítico correspondiente, así como la temperatura, cuyo aumento favorece la ruta de metilación-craqueo de olefinas (Sun y cols., 2014b). Los resultados obtenidos aquí evidencian que la diferencia en el comportamiento de los dos tipos de catalizadores (de zeolita HZSM-5 y SAPO-n) es más pronunciada en la transformación de DME que en la de metanol (Aguayo y cols., 2005a).

Por otro lado, la conversión con el catalizador CS-18/bentonita es mayor que con el CS-34/bentonita (Figura 4.11a), lo cual atendiendo a la menor acidez y fuerza ácida media del primero debe atribuirse a la existencia de pequeñas diferencias en la topología, en concreto en el tamaño de las cavidades de la estructura porosa (de 1.16 x 1.27 nm para el SAPO-18 y 0.94 x 1.27 para el SAPO-34), como consecuencia del diferente ordenamiento espacial de las capas de dobles anillos que conforman su estructura (Wragg y cols., 2011), aportando un mayor tamaño a las cavidades del SAPO-18, lo que facilita el desarrollo de la ruta de formación de olefinas por metilación-desalquilación de aromáticos.

Igualmente, la ligeramente menor limitación estérica para la ruta de metilación-desalquilación de aromáticos puede explicar la mayor selectividad de propileno con el SAPO-18, porque esta ruta favorece la formación de propileno como producto primario, mientras que en la metilación-craqueo de olefinas a esta temperatura es mayor la formación de etileno (Olsbye y cols., 2012; Park y cols., 2014). Contribuirá a esta mayor selectividad de propileno (Figura 4.11c) la menor acidez y fuerza ácida del catalizador CS-18/bentonita, que atenúa la transformación de propileno en etileno y parafinas ligeras, mediante las reacciones secundarias de oligomerización-craqueo. Ahora bien, el mayor avance de la reacción con el catalizador de SAPO-18 (CS-18/bentonita) justifica también un rendimiento significativo de alifáticos C₅₊, que por la menor acidez de este catalizador sufrirá un menor grado de craqueo que con el CS-34/bentonita.

Atendiendo a estos resultados, ya puede indicarse que para un reducido valor del tiempo espacial, y por consiguiente para una baja conversión del DME (en torno al 5 %), con el catalizador CS-18/bentonita, la selectividad de olefinas ligeras está en torno al 85 %, con una selectividad de propileno del 50 %. Estos resultados son acordes con los obtenidos en la bibliografía a tiempo de reacción cero en la transformación de DME sobre catalizadores de SAPO-34 (Lee y cols., 2014).

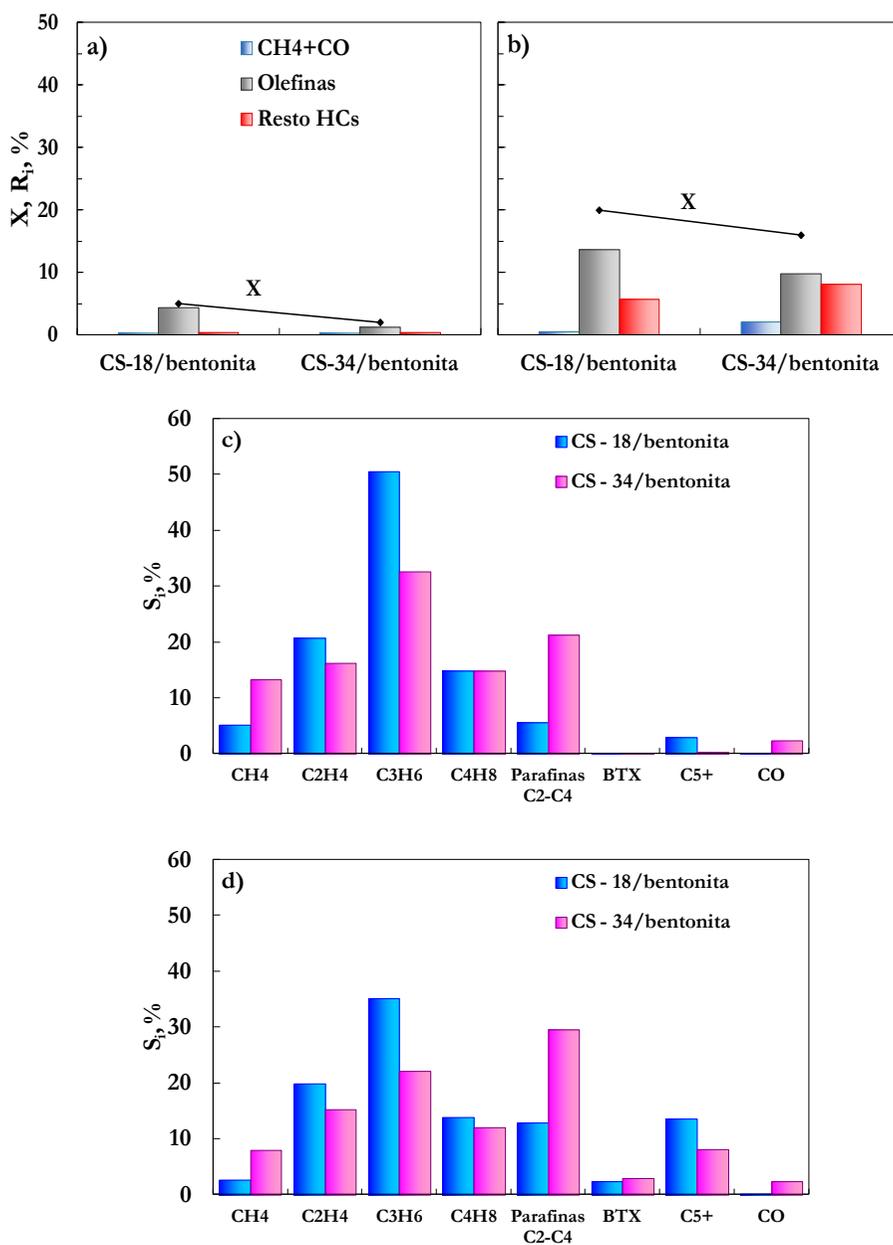


Figura 4.11. Comparación de los resultados a tiempo cero de conversión y rendimientos de productos (a y b) y de selectividad (c y d), para los catalizadores CS-18/bentonita y CS-34/bentonita. Condiciones de reacción: Gráficas a y c: 350 °C; tiempo espacial, 0.4 g_{zeol} h mol_C⁻¹. Gráficas b y d: 350 °C; tiempo espacial, 4 g_{zeol} h mol_C⁻¹.

Por otro lado, la apreciable selectividad de CH_4 y CO con el catalizador CS-34/bentonita puede atribuirse a la mayor acidez de dicho catalizador, que contribuirá al craqueo del DME, en particular en condiciones de baja conversión (dado que el craqueo del DME transcurrirá en competencia con las etapas de formación de olefinas). El hecho de que la relación entre los rendimientos de los dos subproductos sea mayor de 1, parece indicar que el CH_4 además de por craqueo térmico y catalítico del metanol se forma también por craqueo de los hidrocarburos en el medio de reacción.

Para un tiempo espacial 10 veces mayor (Figura 4.11b), la conversión es notablemente mayor con los dos catalizadores y la diferencia entre las conversiones se mantiene. Ahora bien, además de un aumento del rendimiento de olefinas se observa un notable rendimiento del resto de hidrocarburos, con la consiguiente disminución de la selectividad de olefinas, siendo más afectada la selectividad de propileno (Figura 4.11d) por ser la olefina ligera más reactiva en las reacciones de oligomerización-craqueo. Por otro lado, el rendimiento de productos secundarios es mayor para el catalizador más ácido, CS-34/bentonita, lo que es atribuible principalmente a su mayor acidez, lo cual justifica que con él sea mayor la selectividad de parafinas ligeras (producto del craqueo de los alifáticos C_{5+}).

Para una mejor exploración de las prestaciones de estos catalizadores se ha ampliado la comparación de los índices de reacción con resultados correspondientes al mismo tiempo espacial de las Figuras 4.11a y 4.11c, pero a mayor temperatura ($400\text{ }^\circ\text{C}$), resultados que se muestran en la Figura 4.12.

El aumento de la temperatura no tiene un efecto interesante, porque la conversión aumenta solo ligeramente (Figura 4.12a) respecto a la correspondiente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y el mismo tiempo espacial (Figura 4.11a), pero tiene un notable efecto negativo en la selectividad de olefinas ligeras (Figuras 4.12b y 4.11c), por el mayor avance de las reacciones secundarias, con formación de hidrocarburos pesados y favoreciéndose también el craqueo catalítico, con una mayor formación de parafinas ligeras, y de CH_4 y CO que a $350\text{ }^\circ\text{C}$. El mayor avance de la reacción, tiene un efecto especialmente desfavorable sobre la selectividad de propileno.

Comparando el comportamiento de los dos catalizadores, la ligera menor severidad en la selectividad de forma justifica la mayor conversión del catalizador CS-18/bentonita, que sin embargo por tener una menor acidez que el de SAPO-34 da lugar a una mayor selectividad de propileno. El catalizador CS-34/bentonita, con mayor acidez, es más activo en las reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno para la formación de parafinas ligeras, mientras que el catalizador CS-18/bentonita, menos activo, da lugar a una mayor selectividad de intermedios del esquema de oligomerización-craqueo, como los alifáticos C_{5+} . Esta fracción de

productos secundarios tiene un aceptable interés, porque puede ser recirculada, co-alimentándola con el DME para aumentar el rendimiento de olefinas. En cualquier caso, estos resultados evidencian que el aumento de la temperatura desde 350 a 400 °C no tiene interés para aumentar el rendimiento y selectividad de olefinas ligeras, tanto por la disminución de la selectividad de olefinas como por la notable selectividad de productos sin interés como el CH₄ y el CO.

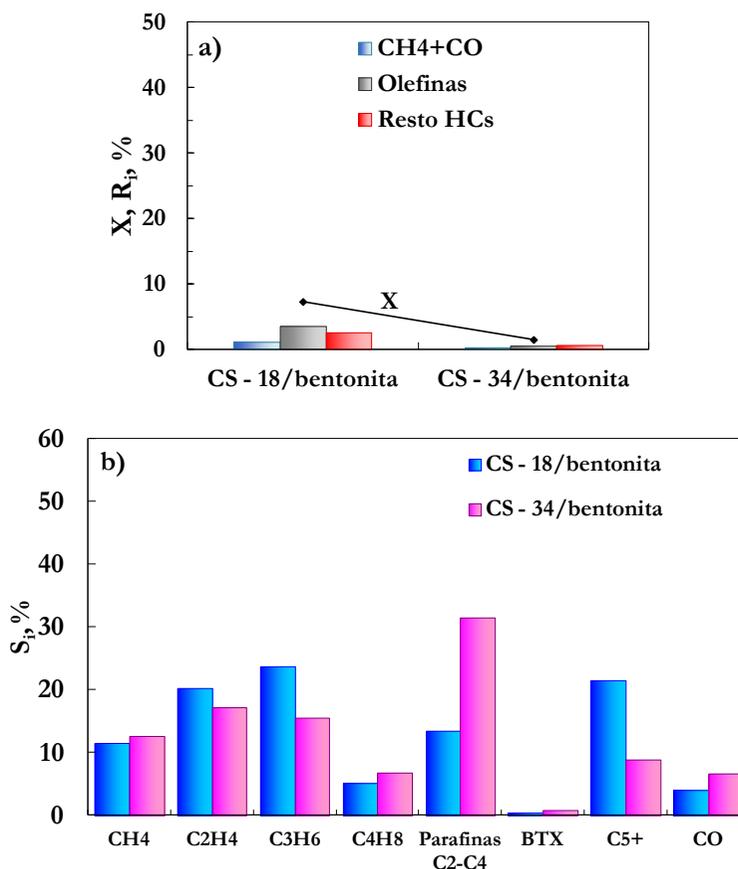


Figura 4.12. Comparación de los resultados a tiempo cero de conversión y rendimiento de productos (a) y de selectividad (b), para los catalizadores CS-18/bentonita y CS-34/bentonita. Condiciones de reacción: 400 °C; tiempo espacial, 0.4 g_{zeol} h mol_C⁻¹.

4.2.2. Estabilidad

En la Figura 4.13 se compara la evolución con el tiempo de la conversión para los dos catalizadores, a 350 °C (para los dos valores del tiempo espacial, gráficas a y b) y 400 °C (gráfica c). Se observa que la desactivación de los dos catalizadores es muy rápida en las diferentes condiciones utilizadas. Esta rápida desactivación de los SAPO-n es justificada por el rápido bloqueo de las cavidades de su estructura microporosa por el coque, que alcanza un elevado nivel de condensación en estas cavidades. Comparando los dos catalizadores, se observa que la desactivación del CS-18/bentonita es ligeramente más lenta, lo que es acorde con su menor acidez y fuerza ácida, dado que está bien establecido en los procesos catalíticos sobre catalizadores ácidos que los centros de elevada fuerza ácida tienen un papel clave para activar la condensación de los precursores del coque (Guisnet y Magnoux, 2001).

La rápida desactivación del catalizador CS-34/bentonita en la transformación del DME ya es bien conocida en la bibliografía (Cai y cols., 1995; Zhu y cols., 2010; Lee y cols., 2014), así como en la transformación de metanol (Li y cols., 2014a). La causa es la rápida deposición de coque que bloquea las cavidades. En la transformación de metanol está bien establecido que este coque está formado mayoritariamente por aromáticos derivados de los polimetilbencenos activos, que son inertes para el mecanismo del *pool* de hidrocarburos, pero que condensan hacia poliaromáticos (Jiang y cols., 2007). Estos componentes retenidos en las cavidades, son metilnaftalenos y poliaromáticos (derivados del fenantreno y del pireno), y su mayor capacidad de formación es a baja (300 °C) y a alta temperatura (500 °C), lo que aconseja operar en un intervalo intermedio de temperatura, que en el proceso MTO es 400-450 °C (Wei y cols., 2012). También parte del coque es olefínico, lo que es atribuido a la presencia de oligómeros formados a partir de las olefinas (Chen y cols., 2012), siendo esta fracción de coque olefínica mayor a temperatura elevada, debido a que es más importante la presencia de olefinas en el medio de reacción (Chen y cols., 2014a).

Sin embargo, comparando los resultados de la bibliografía para la transformación de metanol (Aguayo y cols., 1999, 2005a) y los de la Figura 4.13, que corresponden a la transformación de DME con catalizadores preparados con SAPO-34 con propiedades similares e igualmente aglomerados en una matriz de bentonita/alúmina (y por tanto con una estructura porosa jerarquizada), puede apreciarse que la desactivación es más rápida en la transformación de DME, y la razón puede estar, bien en la diferente concentración del DME (posible precursor del coque tras formación de iones metoxi y mecanismos posteriores paralelos a los de la formación de olefinas), o en la diferente concentración de otros componentes

del medio de reacción, donde destaca la menor concentración de H_2O , la cual en la transformación de metanol sobre SAPO-34 tiene un conocido papel relevante de atenuar a formación y evolución del coque (Cai y cols., 1995; Gayubo y cols., 2000).

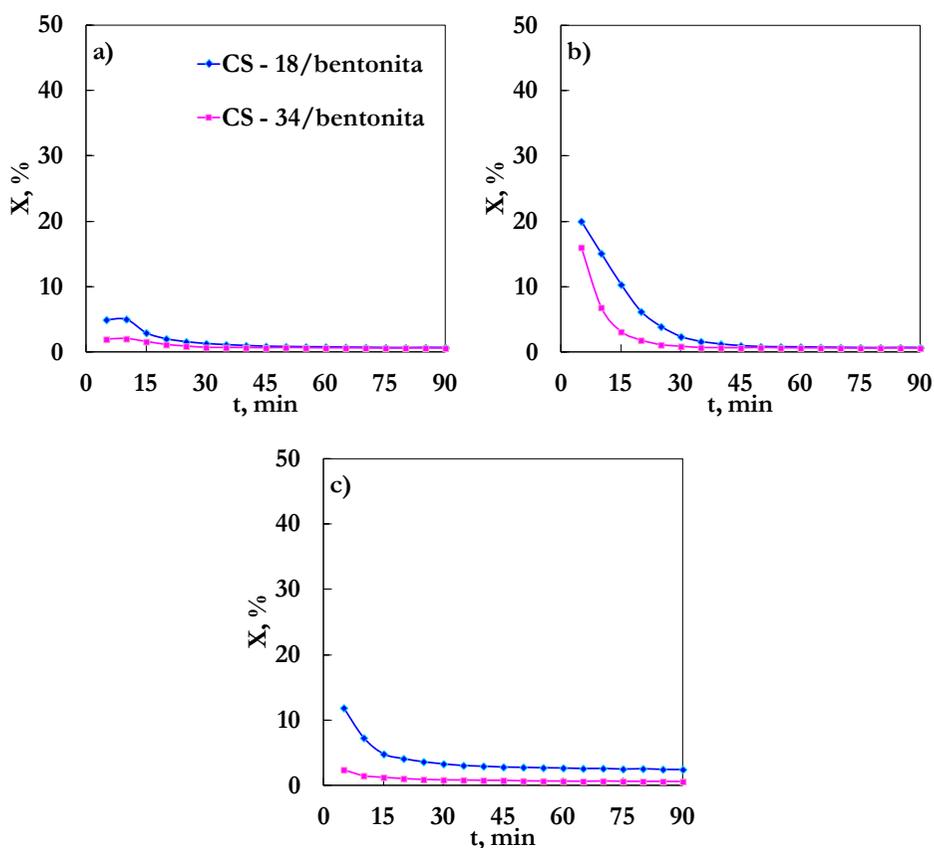


Figura 4. 13. Comparación de la evolución de la conversión con el tiempo, para los catalizadores CS-18/bentonita y CS-34/bentonita. Condiciones de reacción: Gráfica a: 350 °C; tiempo espacial, 0.4 g_{zeol} h mol_C⁻¹. Gráfica b: 350 °C; tiempo espacial, 4 g_{zeol} h mol_C⁻¹. Gráfica c: 400 °C; tiempo espacial, 0.4 g_{zeol} h mol_C⁻¹.

Los resultados de las Figuras 4.13a y 4.13b ponen de manifiesto que el aumento del tiempo espacial, y consiguiente aumento de la conversión, tiene un efecto de atenuación de la desactivación, aunque ésta sigue siendo muy rápida para un tiempo espacial 10 veces mayor. Los resultados de contenido de coque depositado en el catalizador (Tabla 4.1) son acordes con esta hipótesis del

importante papel de la conversión, porque el contenido de coque disminuye al aumentar el tiempo espacial. Este efecto aparentemente autocatalítico de la disminución de la conversión del DME en la formación de coque, también ha sido observado en la bibliografía (Lee y cols., 2014) y puede entenderse porque la disminución de la conversión conduce, tanto al aumento de la concentración de DME en el medio de reacción, como a la disminución de la generación de H₂O como subproducto, factores que como se ha dicho pueden estar directamente relacionados con la formación de coque y, por tanto, con la desactivación.

Por otro lado, el aumento de la temperatura tiene un ligero efecto de atenuar la desactivación (comparando los resultados de las Figura 4.13a y 4.13c), cuya causa, dado que el aumento de la temperatura (en el intervalo estudiado) no favorece el craqueo de los precursores del coque, sino su formación (el contenido de coque es mayor al aumentar la temperatura, Tabla 4.1), podemos encontrarla sencillamente en que a pesar que queden pocos centros ácidos activos, la velocidad de reacción es mayor a mayor temperatura. Además, el mayor contenido de coque en el catalizador CS-34/bentonita respecto al CS-18/bentonita es acorde con la menor conversión inicial con el primero y con la más rápida disminución de la conversión.

Tabla 4. 1. Contenidos de coque y factores de desactivación (t_{90}) para los catalizadores de SAPO-n a diferentes tiempos espaciales y temperaturas.

Catalizador	T, °C	W/F ₀ , g _{zeol} h mol _C ⁻¹	t ₉₀ , min	C _{coque} , %
CS-18/bentonita	350	0.4	<5	2.92
		4	<5	4.92
CS-34/bentonita	350	0.4	<5	5.47
		4	<5	5.85
	400	0.4	<5	6.61

En cualquier caso, la rápida desactivación de los catalizadores de SAPO-n, es una contrapartida muy desfavorable de la elevada selectividad de olefinas, en particular de propileno con el catalizador CS-18/bentonita. Esta rápida desactivación deja en suspenso el interés de este catalizador, cuya utilización requeriría de la tecnología de reactor-regenerador con unidades de lecho fluidizado conectadas. Esta tecnología es la que está operativa para el proceso MTO (Chen y cols., 2005; Tian y cols., 2015), aunque la mayor desactivación alimentando DME exigiría una análisis tecnológico y económico de viabilidad o bien la co-alimentación

del DME con metanol, estrategia que se estudia más adelante. Por otro lado, de acuerdo con los resultados comentados, la operación con una elevada selectividad de olefinas exigiría trabajar además de con un reducido tiempo de residencia medio en el reactor (de min), con un pequeño valor del tiempo espacial y por tanto con una gran caudal de recirculación de DME no reaccionado. También podría trabajarse con un elevado valor de tiempo espacial para que la conversión sea completa, pero un estudio de esa naturaleza ha quedado fuera del alcance de esta tesis, enfocada a obtener un modelo cinético.

4.3. CATALIZADORES DE ZEOLITA HZSM-5

La consideración de la zeolita HZSM-5 como alternativa al SAPO-34 utilizado industrialmente en el proceso MTO, tanto para este proceso como para el DTO (etapa del proceso Lurgi), está motivada por su mayor estabilidad (Kolesnichenko y cols., 2009). Si bien las adecuadas propiedades de la zeolita HZSM-5 para la obtención selectiva de olefinas, con una moderada desactivación, ya dieron lugar a la propuesta original del proceso MTO por la Mobil utilizándola como catalizador (Chang y Silvestri, 1977), estas propiedades están en permanente mejora, gracias a las numerosas posibilidades de adecuación de su estructura ácida y porosa a las necesidades de reacciones con diferentes requerimientos de actividad, selectividad y estabilidad. En consecuencia, la zeolita HZSM-5 sujeta a diferentes modificaciones, ha sido utilizada por diferentes autores como catalizador de la transformación de DME en olefinas (Zhao y col., 2006; Abramova y cols., 2009; Omata y cols., 2009; Jian-ming y cols., 2011; Kolesnichenko y cols., 2011).

4.3.1. Estudio de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

La selección de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se ha revelado como una estrategia interesante para adecuar la acidez de la zeolita HZSM-5 a un adecuado compromiso de actividad y selectividad en la transformación de DME en olefinas (Al-Dughaiter y de Lasa, 2014) y en otras reacciones, como la deshidratación de metanol a DME (Migliori y cols., 2014), debido a que la acidez total y la fuerza ácida (asociada a la densidad de centros Brönsted) disminuyen al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Benito y cols., 1996; Hassanpour y cols., 2010). Además, atendiendo al esperado efecto del aglomerante, teniendo en cuenta su comprobada incidencia en la estructura porosa y en la acidez del catalizador (Apartado 3.1.1 y 3.3.2.2, respectivamente), se ha comparado aquí el comportamiento cinético de un catalizador preparado con la misma zeolita, utilizando bentonita y boehmita como aglomerantes alternativos.

4.3.1.1. Comportamiento cinético a tiempo cero

En las Figuras 4.14 (correspondiente a 350 °C) y 4.15 (400 °C) se comparan los resultados a tiempo de reacción cero (10 min para superar el periodo de inducción) de la conversión y rendimientos de productos (gráficas a) y de selectividad (gráficas b) para los catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,

preparados con bentonita como aglomerante. Con la salvedad de que al aumentar la temperatura es mayor la conversión y en consecuencia el avance de la reacción hacia productos secundarios, los resultados ponen de manifiesto en primer lugar la elevada actividad de estos catalizadores, muy superior a la correspondiente a los catalizadores de SAPO-n para el mismo tiempo espacial (Figura 4.12), de forma que a 400 °C la conversión es completa. La mayor velocidad de reacción con la zeolita HZSM-5 puede ser justificada atendiendo a que su diámetro de microporo es similar al de la zeolita HZSM-22, para la cual Li y cols. (2011a) determinaron que se favorece la ruta de metilación-craqueo de olefinas, respecto a la metilación-desalquilación de aromáticos, lo que redundaba también en un menor tiempo inicial de inducción que para los catalizadores de SAPO-n.

El hecho de que los catalizadores de zeolita HZSM-5 sean más activos, justifica también el menor rendimiento de CH₄ y CO, productos del craqueo térmico, principalmente del DME, que como se ha comentado es competitivo con el mecanismo de formación de olefinas. Así a 400 °C y conversión completa (Figura 4.15a) el rendimiento de estos subproductos es muy pequeño, en torno al 0.5 %.

A 350 °C (Figura 4.14a) se observa que al aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃, como consecuencia de la disminución de la acidez del catalizador, es menor el avance en el esquema de reacción, disminuyendo los rendimientos de las olefinas (productos primarios) y del resto de hidrocarburos (productos secundarios) y siendo más notable este efecto al aumentar la relación desde 80 hasta 280.

El efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ sobre la selectividad (Figura 4.14b) pone de manifiesto que la disminución de la acidez (Apartado 3.3.2.1) favorece la selectividad de las tres olefinas ligeras y de los alifáticos C₅₊ (principalmente olefinas), disminuyendo la transformación de las olefinas en parafinas y aromáticos BTX, productos del craqueo y condensación de las olefinas, respectivamente. En consecuencia, con el catalizador CZ-280/bentonita se obtiene a 350 °C una conversión del 27 %, un rendimiento de olefinas ligeras del 20 % y una selectividad de propileno del 26 %. Además, cabe señalar que la fracción del resto de hidrocarburos mayoritaria es la de alifáticos C₅₊, que potencialmente pueden ser recirculados para aumentar el rendimiento de olefinas. Por otro lado, estos resultados corresponden a una conversión relativamente alta, de forma que la selectividad de olefinas y de propileno puede mejorarse a esta temperatura realizando la reacción con un menor tiempo espacial (menor conversión).

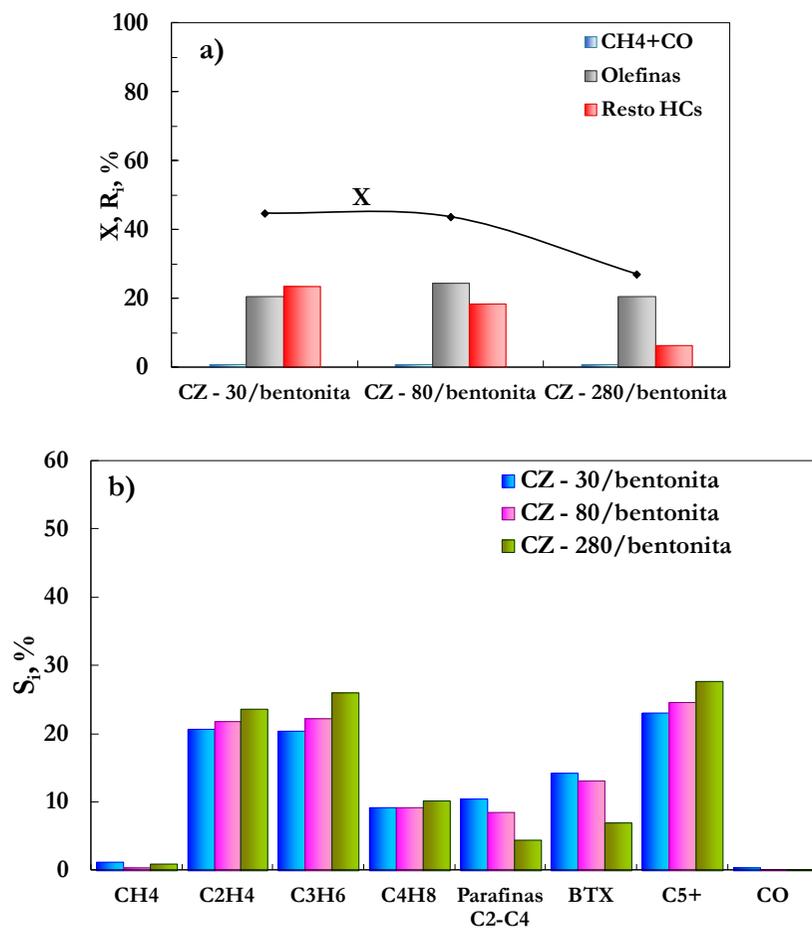


Figura 4.14. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 en el catalizador sobre los resultados a tiempo cero de conversión y rendimientos a productos (a) y de selectividad (b). Condiciones de reacción: 350 °C; tiempo espacial, $0.4 \text{ g}_{\text{zeol}} \text{ h mol}_C^{-1}$.

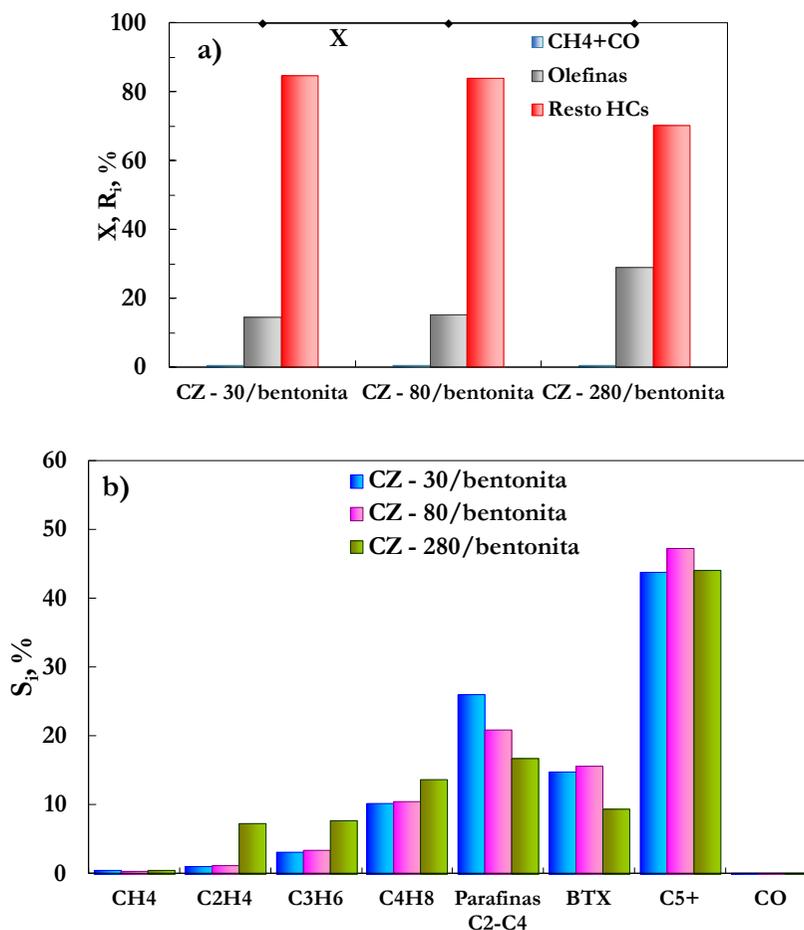


Figura 4. 15. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 en el catalizador sobre los resultados a tiempo cero de conversión y rendimientos a productos (a) y de selectividad (b). Condiciones de reacción: 400 °C; tiempo espacial, $0.4 \text{ g}_{\text{zeol}} \text{ h mol}^{-1}$.

A 400 °C (Figura 4.15), la conversión del DME es completa y la distribución de productos corresponde a un avance de la reacción muy grande, en particular con los catalizadores de zeolita con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 y 80. La actividad del catalizador CZ-280/bentonita es notablemente menor y el rendimiento de olefinas es del 30 % aproximadamente (frente al 14 % con el catalizador CZ-30/bentonita). Ahora bien, el rendimiento del resto de hidrocarburos es muy elevado para los tres catalizadores, por lo que no parece interesante trabajar en estas condiciones, salvo que se plantee la recirculación de los alifáticos C_{5+} , cuya selectividad es muy elevada

en estas condiciones (Figura 4.15b), como alternativa a la recirculación del DME no reaccionado.

Como consecuencia del elevado avance de la reacción, la selectividad de las olefinas es moderada para los tres catalizadores (Figura 4.15b), si bien se observa que aumenta al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, a la vez que disminuye la selectividad de parafinas ligeras y aromáticos BTX.

Los resultados comentados sobre el efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5, deben atribuirse a la diferente acidez de los catalizadores (Apartado 3.3.2.1) y ponen de manifiesto que esta relación es una herramienta de gran utilidad para adecuar la selectividad y son cualitativamente acordes con los observados en la bibliografía, tanto en la transformación de DME (Al-Dughaiter y de Lasa, 2014) como de metanol (Hajimirzaee y cols., 2015).

4.3.1.2. Estabilidad

En la Figura 4.16 se compara la estabilidad de los tres catalizadores, en las condiciones de operación de la Figura 4.14 (350 °C). No se muestran los resultados a 400 °C porque la conversión es completa en las 4 h de reacción.

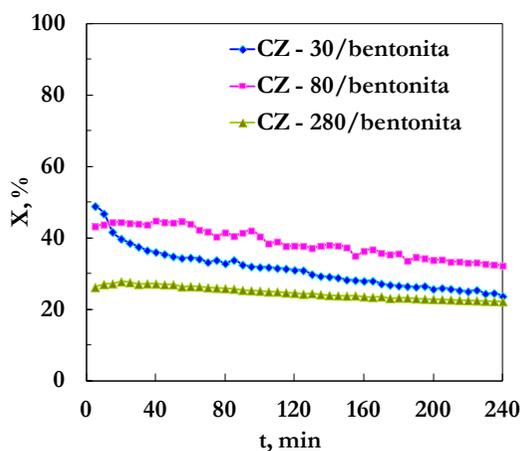


Figura 4.16. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 en la evolución de la conversión con el tiempo. Condiciones de reacción: 350 °C; tiempo espacial, $0,4 \text{ g}_{\text{zeol}} \text{ h mol}_C^{-1}$.

Se observa que la desactivación del catalizador se atenúa al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, lo que es acorde con el papel de los centros ácidos y en particular de los fuertemente ácidos para activar las reacciones de formación del coque en la zeolita HZSM-5. Aunque en 4 h no se llegan a cruzar las curvas de conversión, la tendencia es que para el catalizador CZ-280/bentonita la conversión tiende a un valor pseudoestable casi constante. Presumiblemente los otros catalizadores seguirán esta tendencia, característica de la zeolita HZSM-5, cuya estructura porosa con canales que se entrecruzan sin cavidades, facilita la circulación de las moléculas del coque hacia el exterior de los cristales y evita el bloqueo de los canales. En consecuencia, el coque, poco desarrollado, alcanza un contenido pseudoestable, como resultado del compromiso entre su formación y su craqueo, que es dependiente de las condiciones de reacción, en particular de la temperatura (Castaño y cols., 2011; Elordi y cols., 2011b). La matriz mesoporosa desempeña un notable papel para minimizar el bloqueo de las bocas de microporos de la zeolita, tal como se ha comprobado en la transformación de metanol (Lefevre y cols., 2013).

Por otro lado, los resultados de la Figura 4.16 son acordes con el contenido de coque depositado en los catalizadores (Tabla 4.2), que está en el intervalo entre 2.07 y 2.84 % (notablemente menor que para los SAPO-n, Tabla 4.1) y que disminuye al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, poniendo de manifiesto el papel de la acidez en la formación-craqueo del coque, favoreciendo selectivamente la formación en las condiciones de reacción. Este efecto de la acidez parece más importante que el aumento de la concentración de DME en el medio de reacción al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita.

La estabilidad del catalizador CZ-280/bentonita, en condiciones de elevada actividad y selectividad de olefinas ligeras (que pueden mejorarse optimizando las condiciones de operación), permiten considerar a este catalizador adecuado para la transformación de DME puro en olefinas. Atendiendo a este interés se han realizado mejoras, cambiando el aglomerante y mediante modificaciones de la acidez con incorporación de P y K, con resultados que se muestran a continuación.

Tabla 4. 2. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 sobre el contenido de coque y el factor de desactivación (t_{90}) para diferentes condiciones de reacción.

Catalizador	T, °C	t_{90} , min	C_{coque} , %
CZ-30/bentonita	350	10	2.42
	400	>240	2.84
CZ-80/bentonita	350	105	2.31
	400	>240	2.65
CZ-280/bentonita	350	135	2.07
	400	>240	2.35

4.3.2. Efecto del aglomerante

Por el buen comportamiento puesto de manifiesto en el Apartado 4.3.1, se ha elegido al catalizador de zeolita HZSM-5 con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 280, para valorar la mejora de utilización de la boehmita como aglomerante, de forma que tras la calcinación se constituye en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Apartado 2.1.2.1), la cual hace la función de matriz mesoporosa, con centros con una acidez débil que contribuyen a la acidez total del catalizador (Tabla 3.7) y presumiblemente por tanto, a la actividad.

La aglomeración del SAPO-34, que es la función ácida utilizada industrialmente en el proceso MTO, ha recibido una gran atención, buscando mejorar la estabilidad en la reacción (minimizando el bloqueo de los poros del catalizador por coque), la resistencia mecánica (minimizando la atrición en el sistema reactor-regenerador de lechos fluidizados con circulación del catalizador), y la estabilidad hidrotérmica (requerida tanto en la reacción, en un medio con elevado contenido de H_2O , como en el regenerador, donde tiene lugar la combustión del coque con aire, por encima de 550 °C). Entre los materiales utilizados para conformar la matriz de la partícula de catalizador, están la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Zhou y cols., 2008), caolín (Zhu y cols., 2010) y ZrO_2 (Lee y cols., 2014).

Aunque la aglomeración de la zeolita HZSM-5 ha merecido menos atención, Freiding y Kraushaar-Czarnetzki (2011) han comprobado igualmente su importancia, obteniendo con AlPO_4 extruidos de $\text{AlPO}_4/\text{HZSM-5}$ con una mayor resistencia mecánica, selectividad de olefinas y selectividad de propileno, que utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.3.2.1. Comportamiento cinético a tiempo cero

En las Figuras 4.17 (para 350 °C) y 4.18 (400 °C) se comparan los resultados a tiempo cero para el catalizador CZ-280 con bentonita y boehmita como aglomerantes, de la conversión y rendimientos de productos (gráficas a) y de las selectividades (gráficas b). Los resultados para las dos temperaturas ponen de manifiesto, al igual que en los apartados anteriores, la notable incidencia de las propiedades del catalizador en condiciones de moderado avance de la reacción (como sucede a 350 °C, Figura 4.17) y de la menor incidencia del catalizador cuando la conversión es completa (Figura 4.18, para 400 °C).

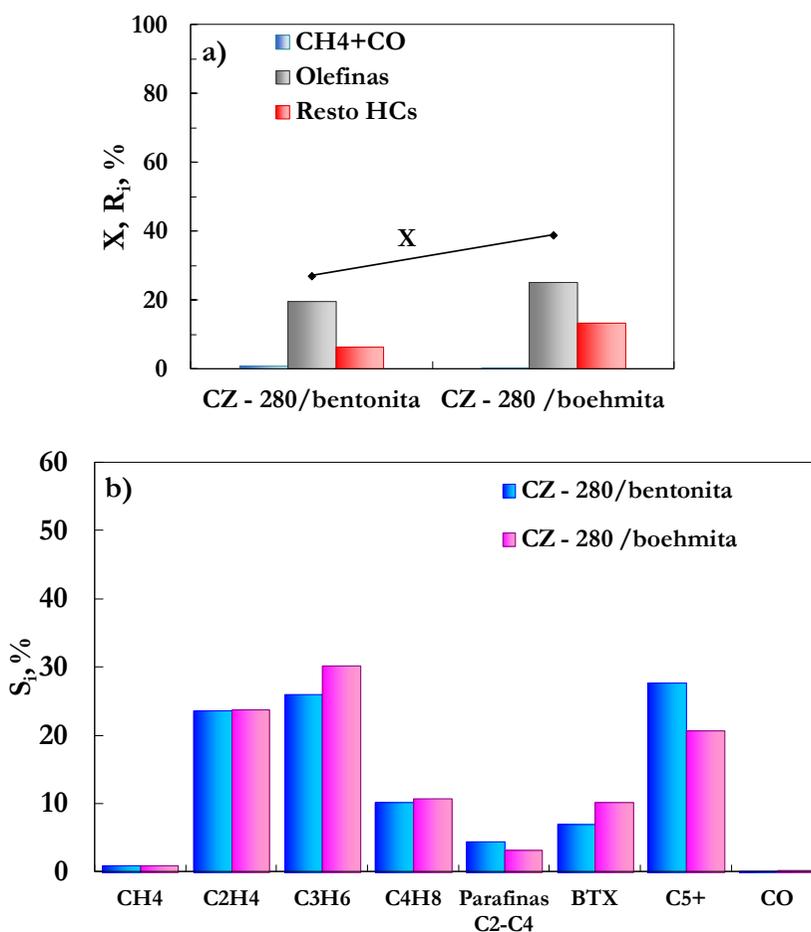


Figura 4.17. Efecto del aglomerante en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimientos a productos (a) y de selectividad (b). Condiciones de reacción: 350 °C; tiempo espacial, 0.4 g_{zeol} h mol⁻¹.

Así, en la Figura 4.17, se observa que a 350 °C y para el tiempo espacial utilizado, con el catalizador CZ-280/bentonita la conversión es del 27 % y aumenta notablemente, hasta el 39 % con el catalizador CZ-280/boehmita. Este resultado debe atribuirse a la mayor acidez total de este catalizador (Tabla 3.7), por la contribución de la acidez de la γ -Al₂O₃ (boehmita calcinada). Este aumento de la conversión es consecuencia del aumento de los rendimientos de olefinas y en mayor medida del rendimiento del resto de hidrocarburos. Como aspectos positivos, se observa la atenuación aún mayor del rendimiento de CH₄ (también asociado a la mayor actividad del catalizador) y sobre todo, un aumento de la selectividad de propileno (superior al 30 %) y de butenos (Figura 4.17b), acompañado de una disminución de la selectividad del resto de hidrocarburos. En consecuencia, la selectividad de olefinas ligeras con el catalizador CZ-280/boehmita es del 64 %, frente al 57 % del CZ-280/bentonita.

Esta mayor selectividad de olefinas con el catalizador CZ-280/boehmita debe atribuirse a un adecuado compromiso de sus propiedades, con un elevado volumen de mesoporos (Tabla 3.3) y una notable acidez, de fuerza ácida débil (Figura 3.14).

Sin embargo, a 400 °C, a conversión completa, el efecto del cambio de aglomerante es insignificante, tanto sobre los rendimientos de las fracciones de productos (Figura 4.18a), como sobre la selectividades (Figura 4.18b), con un rendimiento de olefinas en torno al 30 %.

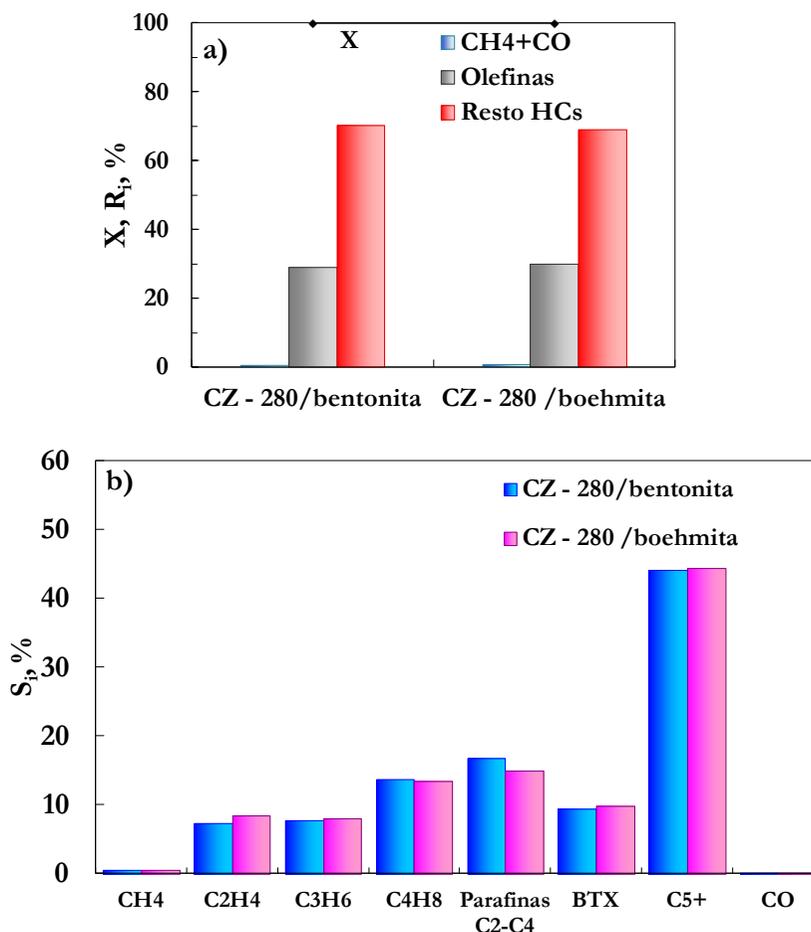


Figura 4. 18. Efecto del aglomerante en los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimientos a productos (a) y de selectividad (b). Condiciones de reacción: 400 °C; tiempo espacial, 0.4 g_{zeol} h mol_C⁻¹.

4.3.2.2. Estabilidad

La comparación de la evolución de la conversión con el tiempo (Figura 4.19), pone de manifiesto un comportamiento algo diferente de los dos catalizadores, de forma que: i) el preparado con boehmita tiene una inducción inicial más rápida, presumiblemente porque la γ -Al₂O₃, aunque con una acidez de fuerza moderada, contribuirá a la formación de iones metoxi y posteriormente a activar las dos rutas del mecanismo de formación de olefinas; ii) también tiene una desactivación inicial más rápida, por lo que su factor de desactivación (t_{90}) es menor (Tabla 4.3); iii) tiene

la tendencia a una conversión pseudoestable superior al preparado con bentonita, porque tras el periodo inicial de desactivación, las curvas de la Figura 4.19 son prácticamente paralelas. Cabe indicar que no se muestran los resultados de desactivación para 400 °C, porque la conversión es completa con los dos catalizadores en las 4 h de reacción.

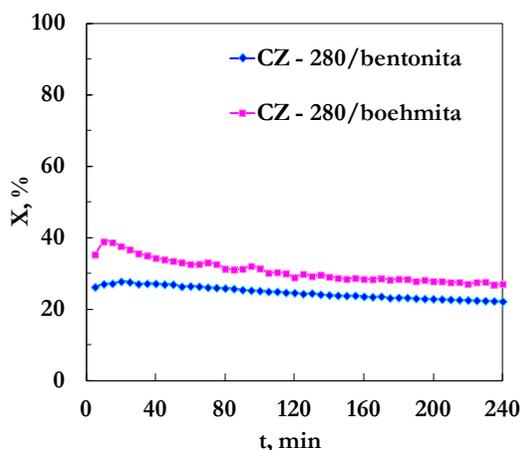


Figura 4. 19. Efecto del aglomerante en la evolución de la conversión con el tiempo. Condiciones de reacción: 350 °C; tiempo espacial, 0.4 $\text{g}_{\text{zeol}} \text{h mol}_C^{-1}$.

Resulta sorprendente, dado que tiene mayor acidez, que el catalizador CZ-280/boehmita utilizado en los experimentos de las figuras anteriores tenga menor contenido de coque que el CZ-280/bentonita, a las dos temperaturas de reacción (Tabla 4.3). Pueden contribuir a este resultado: i) que la matriz mesoporosa generada con la aglomeración resulte más eficaz que la generada por la bentonita, para la circulación de los precursores del coque hacia el exterior de los cristales de zeolita; ii) la mayor conversión y por tanto menor concentración de DME en el medio de reacción. Por otro lado, parece que la acidez débil de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es menos activa para los mecanismos de generación de coque.

Tabla 4. 3. Efecto del aglomerante sobre el contenido de coque y el factor de desactivación (t_{90}), para diferentes temperaturas y un tiempo espacial de $0.4 \text{ g}_{\text{zeol}} \text{ h mol}^{-1}$.

Catalizador	T, °C	t_{90} , min	C_{coque} , %
CZ-280/bentonita	350	135	2.07
	400	>240	2.35
CZ-280/boehmita	350	45	1.41
	400	>240	1.88

En cualquier caso, los contenidos de coque, en el intervalo 1.41-2.35 % pueden considerarse pequeños y muy inferiores a los necesarios para el bloqueo de los microporos de la zeolita HZSM-5, que se consideran del 5-6 % (Aguayo y cols., 1994), sin tener en cuenta la capacidad adicional de la matriz para ubicar el coque. Además, la zeolita HZSM-5 tiene entre sus cualidades, la de aceptar un contenido mayor de coque, cuando éste tiene un peso molecular moderado, porque su estructura tridimensional, con un elevado número de intersecciones, facilita la circulación de este coque, que por tanto no bloquea los centros ácidos (Castaño y cols., 2011; Elordi y cols., 2011b).

Atendiendo a los resultados comentados, el catalizador preparado con boehmita, presenta una mejora de las prestaciones de actividad y selectividad de olefinas y de propileno, manteniendo el mismo nivel de estabilidad que el de bentonita, a lo que debemos añadir la mayor resistencia mecánica (Apartado 3.1.2), que si bien no tiene una incidencia directa en esta tesis, si lo tendrá para su utilización en lecho fluidizado con circulación, que es la tecnología adecuada para este proceso a escala industrial (Tian y cols., 2015). En consecuencia, los posteriores estudios de mejora de la función ácida se han realizado con boehmita como aglomerante.

4.3.3. Incorporación de P y K en la zeolita

La incorporación de P y K es una de las posibilidades que ofrece la zeolita HZSM-5 para moderar su acidez y adecuarla a una mayor selectividad de olefinas y en particular de propileno (Epelde, 2013, Epelde y cols., 2014a), a costa de una disminución controlada de la actividad. Se ha aplicado aquí esta modificación a la zeolita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$, dando lugar a los catalizadores denominados P/CZ-280/boehmita y K/CZ-280/boehmita. El contenido de P y K en la zeolita ha

sido muy pequeño (0.2 %), porque en ensayos preliminares se ha comprobado que con contenidos mayores la actividad del catalizador es insignificante.

4.3.3.1. Comportamiento cinético a tiempo cero

En las Figuras 4.20 y 4.21, correspondientes a las temperaturas de reacción de 350 y 400 °C, respectivamente, se comparan los resultados de los catalizadores preparados con zeolita modificada con los del catalizador con zeolita sin modificar. A 350 °C, la conversión es relativamente baja (Figura 4.20a) y disminuye para los catalizadores de zeolita modificada, en el orden en el que se ha visto afectada la acidez con la incorporación del metal y por tanto en mayor medida para el K (Tabla 3.7), ahora bien afectando más al rendimiento de olefinas que la incorporación de P. Como contrapartida favorable, en la Figura 4.20b se observa que la incorporación de K aumenta la selectividad de propileno, a costa de la disminución de la selectividad de etileno y de parafinas ligeras, sin que tenga otra incidencia la incorporación de los dos metales sobre la selectividad y por tanto sin que se aprecie otro efecto favorable a esta temperatura. Sí cabe señalar que el efecto comparado de la incorporación de P y K es acorde con los resultados de la bibliografía en diferentes reacciones de producción de olefinas, como el craqueo de naftas e hidrocarburos pesados (Jung y cols., 2005) y en la interconversión de olefinas (Xu y cols., 2011; Epelde y cols., 2014b), donde también se ha comprobado que la incorporación de K resulta ser un tratamiento de modificación de la acidez más severo que el de incorporación de P.

A 400 °C el efecto de la modificación de la zeolita es importante. En primer lugar (Figura 4.21a), la conversión se mantiene completa para el catalizador P/CZ-280/boehmita, que ha sufrido una ligera atenuación de la acidez con la incorporación de P, pero disminuye hasta el 84 % para el K/CZ-280/boehmita, que ha sufrido una atenuación mayor de la acidez. Sin embargo esta atenuación de la acidez desfavorece selectivamente las reacciones secundarias de transformación de las olefinas ligeras, y en consecuencia aumenta la selectividad de conjunto de estas olefinas, aumentando notablemente la selectividad de etileno y propileno (Figura 4.21b). En consecuencia, son menores que con el catalizador de zeolita sin modificar cada una de las selectividades del resto de hidrocarburos. Sí cabe señalar que la menor actividad del catalizador da lugar a un repunte de la selectividad de CH₄, que en cualquier caso es muy pequeña.

Atendiendo a los resultados de las Figuras 4.20 y 4.21, el efecto de la modificación con P, resulta ser menor que con K, dando lugar a resultados

intermedios entre los otros dos catalizadores, y próximos a los del preparado con zeolita sin modificar.

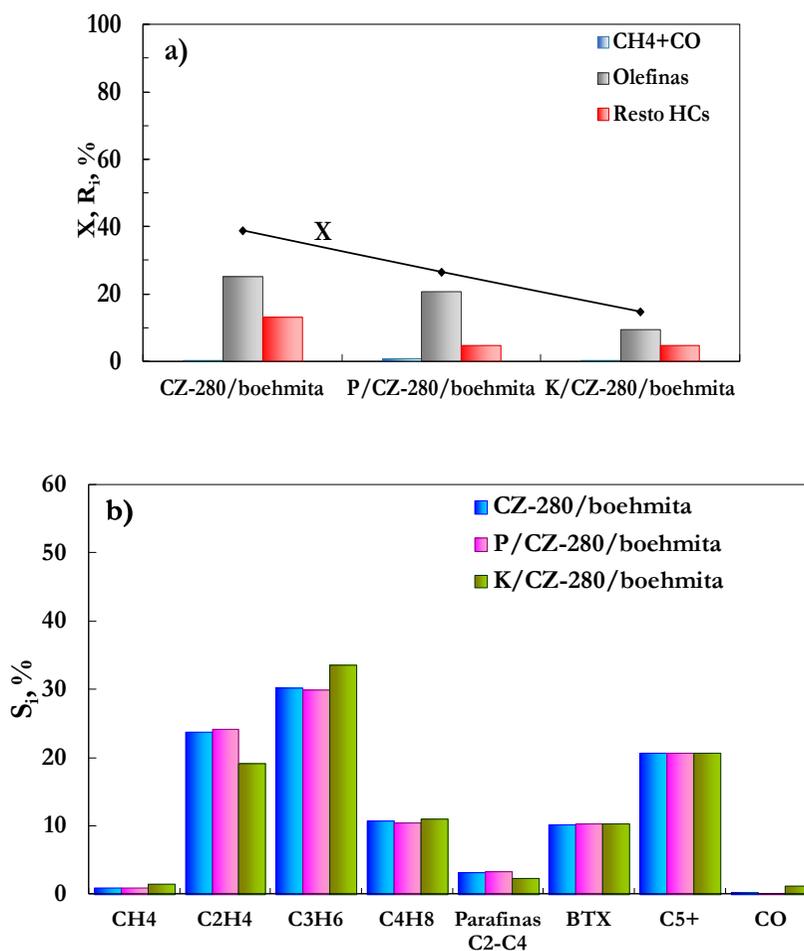


Figura 4. 20. Efecto de la incorporación de P y K en la zeolita HZSM-5 del catalizador sobre los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimientos a productos (a) y sobre las selectividades (b). Condiciones de reacción: 350 °C; tiempo espacial, 0.4 g_{zeol} h mol_C⁻¹.

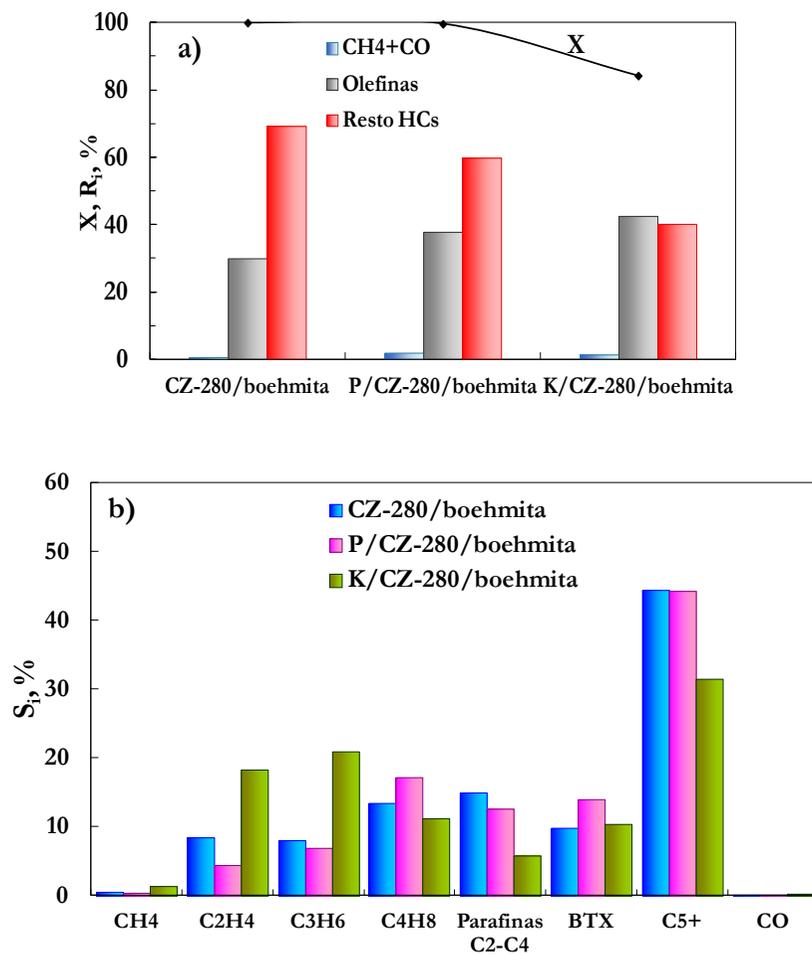


Figura 4. 21. Efecto de la incorporación de P y K en la zeolita HZSM-5 del catalizador sobre los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimientos a productos (a) y sobre las selectividades (b). Condiciones de reacción: 400 °C; tiempo espacial, 0,4 g_{zeol} h mol⁻¹.

4.3.3.2. Estabilidad

En la Figura 4.22 se compara la estabilidad con el tiempo de los tres catalizadores. A 350 °C (Figura 4.22a) y a 400 °C (Figura 4.22b), la incorporación de P en la zeolita no tiene efecto sobre la evolución de la conversión con el tiempo. Sin embargo, la incorporación de K tiene un efecto notable además de sobre la conversión inicial, que es menor, sobre la estabilidad. A 350 °C, la estabilidad del catalizador K/CZ-280/boehmita es muy grande y la conversión se mantiene constante. En la Tabla 4.4 se observa que el contenido de coque es de 1.04 %, solo ligeramente menor al de los otros catalizadores, lo que dado que la desactivación es más lenta parece indicar que habrá también una diferencia en la ubicación de este coque en la partícula de catalizador, atribuible presumiblemente a que el tratamiento con KOH ha generado mesoporos (Tabla 3.3), que facilitan la ubicación del coque, atenuando el bloqueo de los centros ácidos en los microporos de la zeolita.

Esta menor desactivación del catalizador K/CZ-280/boehmita a 350 °C y en condiciones de baja conversión y por tanto de elevada concentración de DME es un resultado interesante. Sin embargo, a 400 °C (Figura 4.22b), sí se observa una lenta desactivación del catalizador, acorde con el ligeramente mayor contenido de coque (1.23 %) que el determinado a 350 °C. Este mayor contenido de coque puede deberse simplemente a que el aumento de la temperatura tiene mayor efecto sobre la velocidad de las etapas de formación de coque, que la disminución de la concentración de DME generada.

Cabe también señalar los pequeños valores del contenido de coque de los tres catalizadores estudiados en este apartado, lo cual es consecuencia de que tienen una reducida acidez y una pequeña fuerza ácida media, lo que minimiza la actividad para las reacciones secundarias involucradas en la formación y condensación del coque.

Estos resultados comentados ponen de manifiesto la posibilidad de trabajar con el catalizador K/CZ-280/boehmita, a elevada temperatura (400 °C) con una elevada conversión (84 % con el tiempo espacial utilizado) y con una selectividad elevada de olefinas (50 %), con propileno como la olefina mayoritaria (selectividad del 21 %) y con una elevada estabilidad. Sin embargo, la acidez del catalizador es más reducida y por tanto no es estable a esta temperatura. En estas condiciones la selectividad de alifáticos C₅₊ es muy elevada (31 %), lo que haría factible aumentar notablemente la selectividad de olefinas por recirculación de esta corriente.

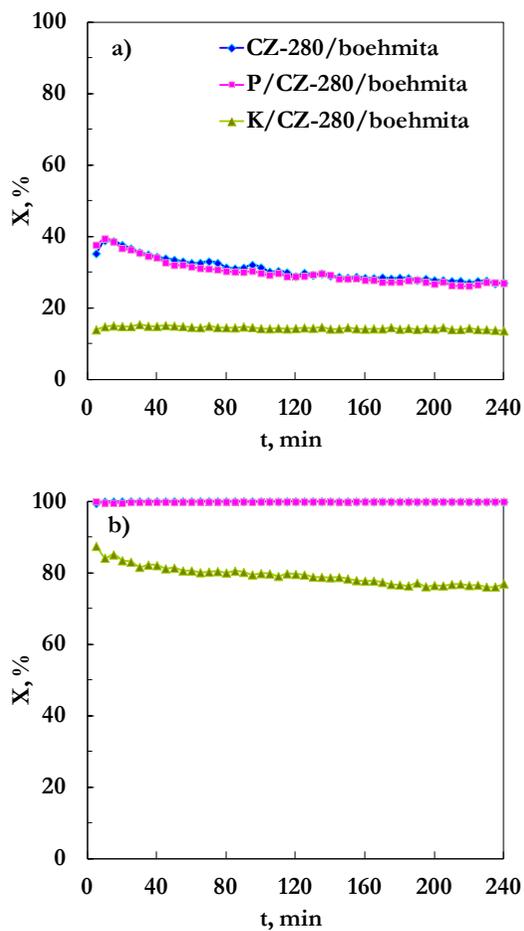


Figura 4.22. Efecto de la incorporación de P y K en la zeolita HZSM-5 del catalizador en la evolución de la conversión con el tiempo, a 350 °C (a) y 400 °C (b), para un tiempo espacial de $0.4 \text{ g}_{\text{zeol}} \text{ h mol}_C^{-1}$.

Tabla 4. 4. Efecto de la incorporación de P y K en la zeolita HZSM-5 del catalizador sobre el contenido de coque y el factor de desactivación (t_{90}) para un tiempo espacial de $0.4 \text{ g}_{\text{zeol}} \text{ h mol}^{-1}$ y diferentes temperaturas.

Catalizador	T, °C	t_{90} , min	C _{coque} , %
CZ-280/boehmita	350	30	1.41
	400	>240	1.88
P/CZ-280/boehmita	350	30	1.07
	400	>240	1.1
K/CZ-280/boehmita	350	235	1.04
	400	200	1.23

Atendiendo a los resultados comentados, la modificación del catalizador CZ-280/boehmita con incorporación de K ofrece buenas perspectivas para aumentar la selectividad de propileno, si bien a coste de una disminución de la actividad y de la estabilidad. Considerando ambos factores y que el catalizador CZ-280/boehmita cumple un adecuado compromiso de los índices de actividad-selectividad-estabilidad, se ha considerado que es adecuado para utilizarlo en las siguientes etapas de estudio del proceso, que se muestran a continuación. Otros factores que se han tenido en cuenta para esta selección son: i) la importancia de no disminuir la actividad del catalizador CZ-280/boehmita para su uso con DME diluido; ii) la regenerabilidad. Estos aspectos se han estudiado para el catalizador CZ-280/boehmita y se estudian en los siguientes capítulos.

ESTUDIO PARAMÉTRICO



5. ESTUDIO PARAMÉTRICO

En este capítulo se ha estudiado el efecto de las variables de operación (temperatura, tiempo espacial, dilución del DME y co-alimentación de metanol y H₂O) sobre los índices de reacción (conversión, rendimiento y selectividad de los productos de reacción) definidos en el Apartado 4.1.2. El catalizador utilizado ha sido el CZ-280/boehmita (preparado con zeolita HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 280) aglomerada con boehmita (γ -Al₂O₃ una vez calcinada) y α -Al₂O₃), el cual se ha seleccionado en el Capítulo 4 atendiendo al compromiso de actividad, selectividad de olefinas y estabilidad; y el objetivo del estudio ha sido múltiple: 1) delimitar los intervalos de las condiciones de operación para el posterior estudio cinético; 2) obtener información de la relación de los *lumps* para establecer un esquema cinético; 3) obtener datos cinéticos que serán utilizados en modelización cinética (Capítulo 6), y; 4) hacer una comparación preliminar de la reactividad de metanol y DME.

El estudio se ha extendido en los siguientes intervalos de las condiciones de operación: presión, 1.5 atm; 300-400 °C; tiempo espacial, 0.2 y 6 g_{cat} h mol_C⁻¹; tiempo de reacción, 18 h. Cabe destacar que en este capítulo y en los siguientes, el tiempo espacial se ha referido a la masa de catalizador.

5.1. CONDICIONES DE REACCIÓN

5.1.1. *Temperatura*

En la Figura 5.1 se muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión y rendimientos de productos (gráfica a) y sobre la selectividad (gráfica b), para el tiempo de reacción cero (catalizador fresco). Los resultados corresponden a la alimentación de DME puro y a un valor del tiempo espacial de 3 g_{cat} h mol_C⁻¹. Además, debe indicarse que para evitar los problemas de indefinición de resultados en el periodo inicial de inducción, los resultados representados para tiempo cero corresponden a 10 min.

Se observa que para el tiempo espacial utilizado, se alcanza la conversión completa a 400 °C (Figura 5.1a). El rendimiento de las olefinas ligeras, por su carácter de productos primarios e intermedios en el esquema cinético, alcanza un máximo (de cerca del 50 %) en torno a 375 °C, mientras que el rendimiento del resto de hidrocarburos (parafinas ligeras, alifáticos C₅₊ y aromáticos BTX) aumenta exponencialmente al aumentar la temperatura en el intervalo estudiado.

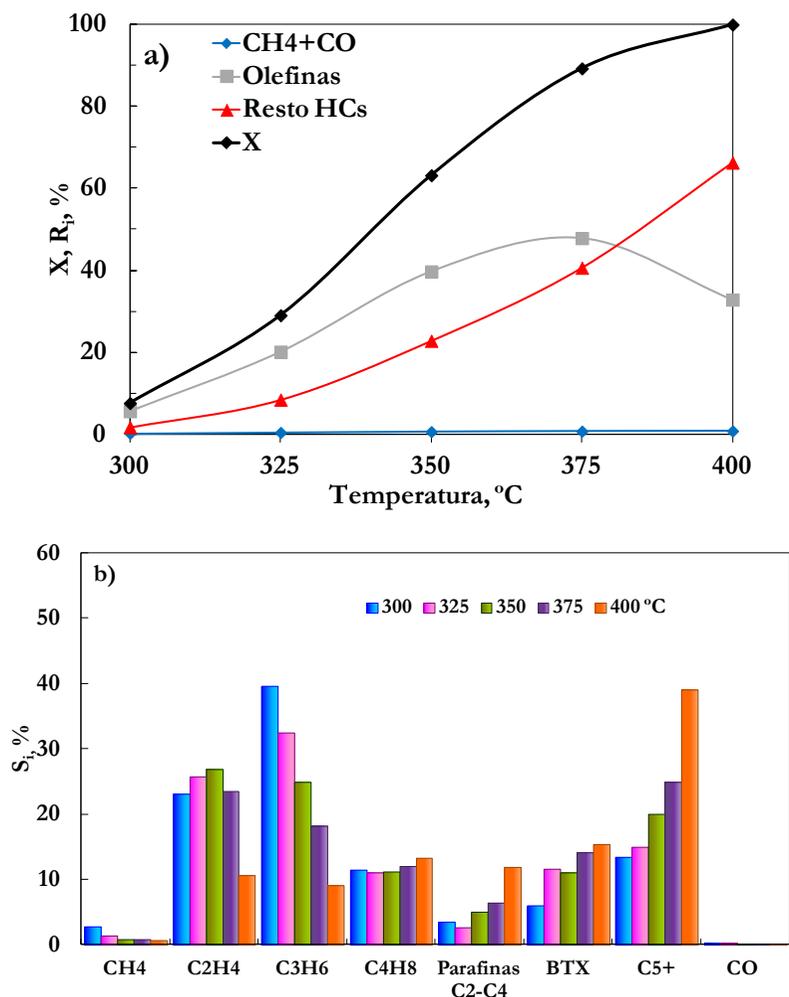


Figura 5.1. Efecto de la temperatura sobre los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimientos de productos (a) y sobre la selectividad (b). Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; tiempo espacial, 3 gcat h mol⁻¹.

Esta evolución de los rendimientos de las fracciones de productos con la temperatura es consecuencia del efecto de esta variable en el avance de la reacción (Figura 4.3) y ya ha sido determinada en la bibliografía sobre transformación del DME (Al-Dughaiher y de Lasa, 2014).

El efecto sobre la selectividad de los productos (Figura 5.1b) es complejo, observándose que la correspondiente a los productos finales del esquema cinético

(parafinas ligeras, alifáticos C_{5+} y aromáticos BTX) aumenta continuamente al aumentar la temperatura, al favorecerse las reacciones secundarias endotérmicas de oligomerización-craqueo de las olefinas y de condensación a aromáticos, e incluso las de formación de parafinas desde las olefinas por transferencia de hidrógeno, que si bien son exotérmicas, a estas bajas temperaturas no se encuentran limitadas por la termodinámica.

El carácter de producto exclusivamente primario del propileno, y su elevada reactividad para las reacciones de oligomerización-craqueo, explican que su selectividad disminuya continuamente (desde el 39.5 % a 300 °C) al aumentar la temperatura, mientras que la del etileno, que es menos reactivo que el propileno, no se ve afectada hasta los 400 °C. El hecho de que el buteno sea poco reactivo, da lugar a que su selectividad (que por debajo de 400 °C es menor que la de las otras olefinas ligeras) apenas se ve afectada por la temperatura.

Por otro lado, el rendimiento de CH_4 es bajo (menor del 1 % en todas las condiciones), aunque debe destacarse que su máxima selectividad (en torno al 2 %), tiene lugar a la menor temperatura 300 °C, lo que se explica por el origen térmico de esta formación, que es desfavorecida al aumentar la temperatura, a favor de las reacciones catalíticas competitivas con el craqueo térmico y que tienen mayor energía de activación.

En la Figura 5.2 se muestra el efecto de la temperatura sobre la evolución de la conversión con el tiempo. Se observa que para el tiempo espacial utilizado, a 400 °C se alcanza la conversión completa, que se mantiene constante en las 18 h, porque el catalizador está en exceso. A 375 °C y temperaturas inferiores, para las que la conversión no es completa, esta disminuye notablemente con el tiempo. De la comparación de los resultados para las diferentes temperaturas no se puede establecer la existencia de un efecto nítido de esta variable, más allá de que se observa que para cada temperatura la desactivación se atenúa progresivamente, tendiendo a un valor casi constante, y que además, el periodo inicial, de rápida desactivación, tiene mayor duración al aumentar la temperatura. Estos dos periodos de diferente velocidad de desactivación son asociados por Müller y cols. (2015) en la transformación de metanol sobre zeolita HZSM-5, a dos fases en la formación de sendos tipos de coque. En la primera etapa predomina la formación de un coque oxigenado, mediante carbonilación de los iones metoxi, y en una segunda la formación de un coque aromático, formado tanto por condensación y ciclación de las olefinas, como por desoxigenación y condensación del coque oxigenado formado en la primera etapa. Esta hipótesis de la existencia de dos mecanismos sucesivos de formación de coque es similar a la establecida por Valle y cols. (2012) para explicar la formación de coque desde metanol y bio-oil, e igualmente está

basada en la comprobación del carácter oxigenado del coque formado en la primera etapa y que se considera que bloquea los centros ácidos, siendo el principal responsable de la desactivación. De acuerdo con esta hipótesis, al aumentar la temperatura tendría mayor duración la primera fase de formación de coque.

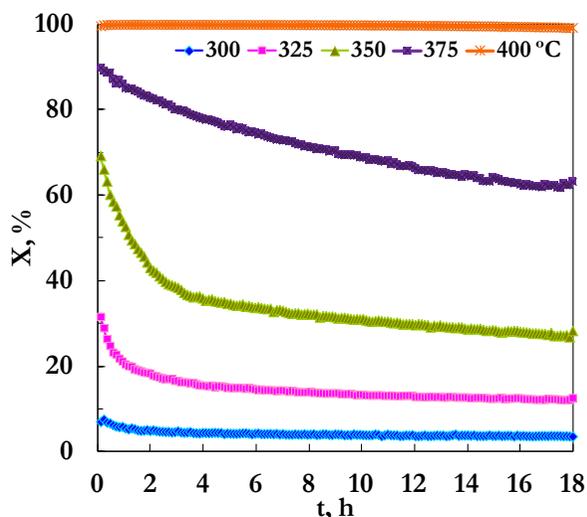


Figura 5. 2. Efecto de la temperatura en la evolución con el tiempo de la conversión. Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; tiempo espacial, $3 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h molC}^{-1}$.

La interpretación rigurosa de estos resultados requiere considerar que la desactivación, al igual que en otras reacciones donde la causa es la deposición del coque, será dependiente además de la temperatura, de la concentración de los componentes del medio de reacción y de la propia capacidad del catalizador para desactivarse (actividad). Esta interpretación se hará con la modelización cinética, aunque la tendencia de las curvas de la Figura 5.2 parece indicar que al aumentar la temperatura existe una limitación a la desactivación, que puede atribuirse a que la formación de coque (hasta un valor de pseudoequilibrio) está condicionada también por la concentración de un componente (el H_2O presumiblemente) en el medio de reacción, que aumenta al aumentar la temperatura, como consecuencia de que aumenta la conversión de DME en olefinas.

Por otro lado, la existencia de una conversión de pseudoequilibrio a tiempos elevados, mayor para cada temperatura, es también habitual en otras reacciones con catalizadores de zeolita HZSM-5 y rápida formación de coque, lo que resulta una

diferencia acusada con el comportamiento en la desactivación de otros catalizadores, que como los SAPO-n, presentan cajas en su estructura de microporos y se desactivan completamente por bloqueo de estos. En la zeolita HZSM-5, la estructura tridimensional, de canales que se cruzan sin cajas en las intersecciones, facilita la circulación de los precursores del coque, limita su crecimiento y mantiene libres una fracción de centros ácidos, responsables de una actividad de pseudoequilibrio. Esta actividad solo disminuye en otra fase de la desactivación, como es la deposición de coque en las bocas de los microporos, si bien esta fase de la desactivación se ve atenuada con la estrategia de aglomerar los cristales de zeolita en una matriz, generando mesoporos externos que facilitan el crecimiento y ubicación del coque externo, minimizando el bloqueo de los canales cristalinos (Castaño y cols., 2011; Elordi y cols., 2011b; Ibañez y cols., 2014).

5.1.2. *Tiempo espacial*

En la Figura 5.3 (correspondiente a 375 °C y alimentación de DME puro) se muestra el efecto del tiempo espacial sobre los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimientos de productos (gráfica a) y de la selectividad (gráfica b). Los resultados son fiel reflejo del carácter de productos primarios en el esquema cinético de las olefinas ligeras (cuyo rendimiento pasa por un máximo en torno a 3-4 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}^{-1}$) y el carácter de productos finales de parafinas ligeras, alifáticos C_5^+ y aromáticos (cuyos rendimientos aumentan continuamente), siendo el efecto del tiempo espacial más nítido para establecer esta apreciación que el efecto de la temperatura antes comentado. Estos resultados son acordes con los de la bibliografía (Hajimirzaee y cols., 2015).

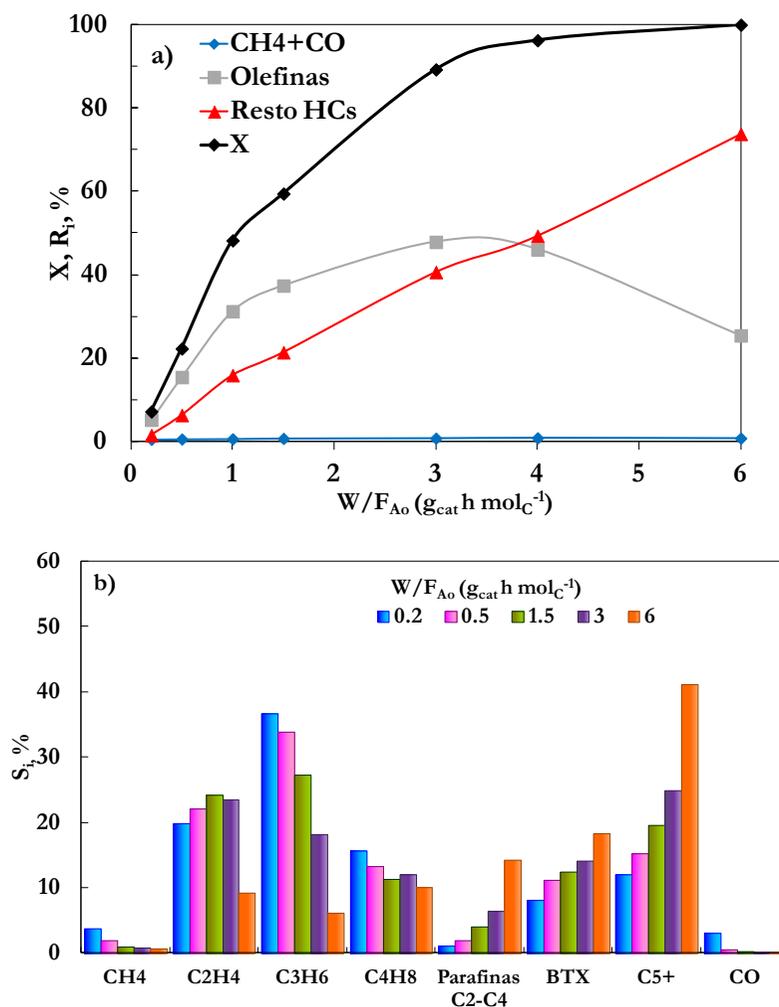


Figura 5.3. Efecto del tiempo espacial sobre los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimientos de productos (a) y sobre la selectividad (b). Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; 375 °C.

El efecto del tiempo espacial sobre la selectividad de los componentes del medio de reacción es característico de otras reacciones con olefinas como productos primarios, como la transformación de metanol (Stöcker, 1999; Aguayo y cols., 2010), de etanol (Gayubo y cols., 2010d), de clorometano (Gamero, 2013), craqueo de parafinas (Mier y cols. 2010a) y de poliolefinas (Artetxe y cols., 2014) y la interconversión de olefinas (Epelde y cols., 2014d), en las que por el mayor avance de la reacción (al disponer de más catalizador) tienen un mayor desarrollo las

reacciones secundarias del esquema de la Figura 4.3, entre las cuales las más importantes son reacciones de transferencia de hidrógeno y aromatización, que al ser reacciones bimoleculares y/o multietapa, se ven muy favorecidas por el tiempo de contacto (Choudhary y cols., 2002). En consecuencia, al aumentar el tiempo espacial disminuye progresivamente la selectividad de propileno (producto primario y olefina más reactiva) aumentando la selectividad de aromáticos, de parafinas y de alifáticos C_{5+} , que es la fracción mayoritaria para el tiempo espacial de $6 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$. El rendimiento de etileno pasa por un máximo, porque requiere un tiempo espacial elevado para ser reactivo en el mecanismo de oligomerización-craqueo (dada la limitada acidez del catalizador) (Epelde y cols., 2014a). El resultado para los butenos parece indicar que tienen un doble carácter de producto primario y final, predominando el primero a esta temperatura ($375 \text{ }^\circ\text{C}$), para la que su craqueo será notable.

Debe señalarse que la tendencia de un mayor aumento de la selectividad de alifáticos C_{5+} respecto a la de aromáticos, al aumentar el tiempo espacial, es interesante, porque esta fracción es susceptible de craqueo selectivo a olefinas (Mier y cols., 2010a, 2011), lo que permitiría la recirculación de esta fracción de productos. Esta limitación de la selectividad de aromáticos debe atribuirse a la reducida acidez y fuerza ácida del catalizador utilizado, que en consecuencia tiene limitada actividad para la formación de aromáticos.

El efecto del tiempo espacial sobre la tendencia de disminución de la conversión con el tiempo (Figura 5.4) no ofrece una información clara. Atendiendo al efecto del tiempo espacial en la desactivación en la conversión del metanol, cabría esperar una desactivación más rápida en condiciones (tiempo espacial bajo) para las que la conversión del reactante oxigenado (en este caso DME) es baja y por tanto su concentración en el medio elevada, potenciando la formación de coque (Benito y cols., 1996d; Aguayo y cols., 2010). Si bien se observa este efecto en la Figura 5.4, no se produce con la claridad que se observa en la transformación del metanol, porque al aumentar el tiempo espacial, la desactivación sí es más lenta, pero continua progresivamente durante más tiempo. Puede contribuir a esta diferencia, que se analizará con mayor rigor con el modelado cinético, el hecho que a medida que aumenta el tiempo espacial, disminuye la concentración de DME en el medio (lo que atenúa la formación de coque) y aumenta la concentración de H_2O (que atenúa tanto las etapas del mecanismo de reacción, como la formación de coque), y que ambos factores tengan una importancia relativa diferente en la transformación de metanol y DME, debido a que en la transformación de metanol, el contenido de H_2O en el medio es muy superior desde valores bajos de la conversión (bajo tiempo espacial).

Por otro lado, el resultado de la Figura 5.4 de conversión constante para el mayor tiempo espacial no es significativo, porque el proceso no está en régimen cinético, al utilizarse una cantidad de catalizador en exceso.

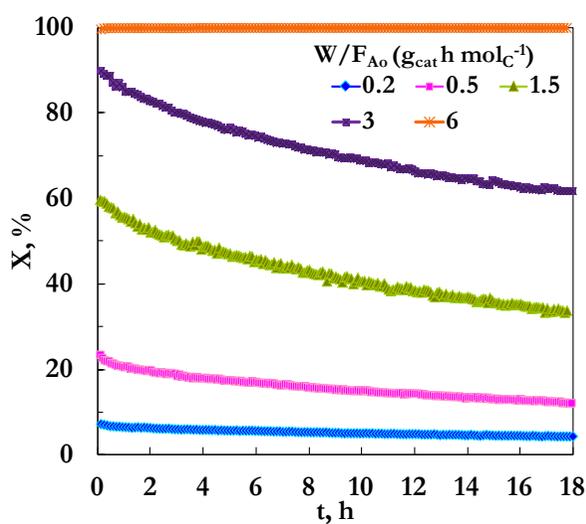


Figura 5.4. Efecto del tiempo espacial en la evolución con el tiempo de la conversión. Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; 375 °C.

5.1.3. Condiciones para la obtención de olefinas

A modo de síntesis de los resultados (porque una simulación más precisa exige del modelo cinético y de la consideración de la desactivación), para el intervalo de condiciones de operación estudiado y alimentando DME puro, se han establecido los mapas (Figura 5.5) de conversión a tiempo cero (gráfica a), rendimiento de olefinas ligeras (gráfica b) y rendimiento de propileno (gráfica c). Estos mapas han sido construidos mediante interpolación lineal de los resultados, con la función *interp2* de MATLAB.

La máxima conversión de oxigenados (> 95 %) se obtiene por encima de 375 °C y con tiempos espaciales superiores a 3 g_{cat} h mol_C⁻¹ (Figura 5.5a). Ahora bien, el rendimiento máximo de olefinas ligeras (46-47 %) se obtiene en dos intervalos diferentes (Figura 5.5b): i) a 375 °C y con un tiempo espacial moderado, (3-4 g_{cat} h mol_C⁻¹); ii) a la temperatura máxima estudiada (400 °C) y bajo tiempo espacial (1-2 g_{cat} h mol_C⁻¹).

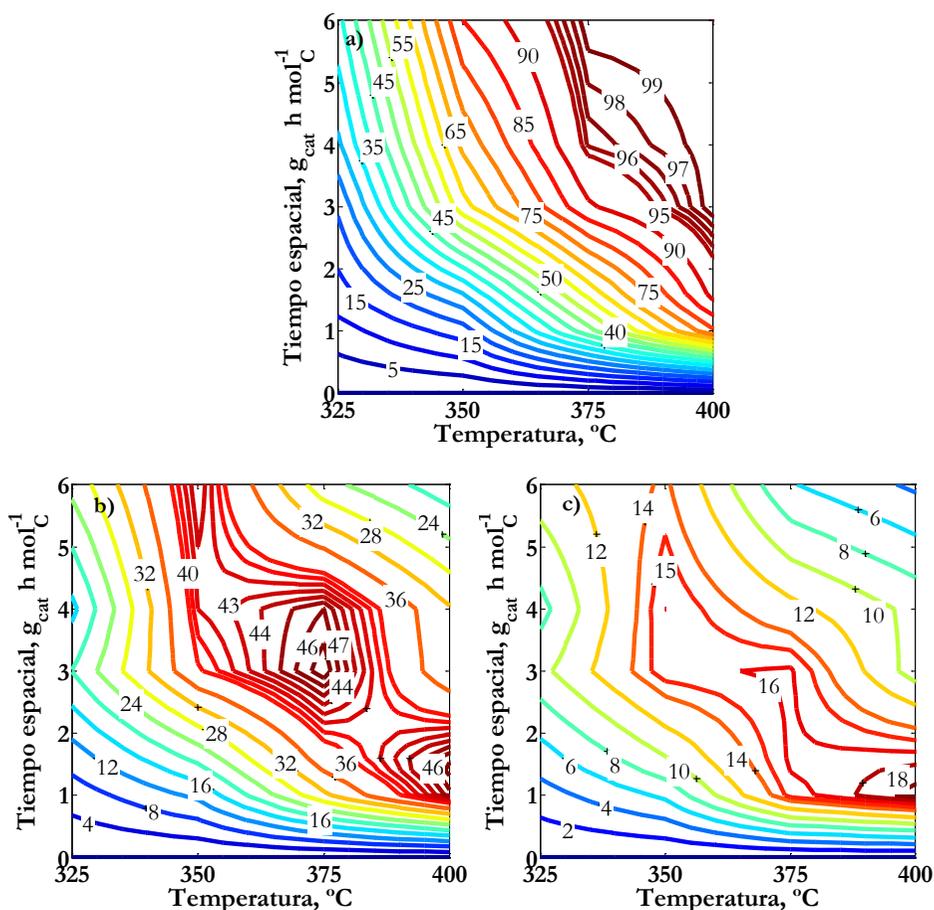


Figura 5.5. Isocuantas de conversión a tiempo cero (a), rendimiento de olefinas ligeras (b) y rendimiento de propileno (c), para diferentes valores de temperatura y tiempo espacial. Catalizador CZ-280/boehmita.

De igual forma, el rendimiento máximo de propileno se sitúa en la misma región que el rendimiento global de olefinas ligeras, obteniéndose el máximo rendimiento (entre el 16 y 18 %) para valores ligeramente menores, a $3 g_{cat} h mol^{-1} C$ y por encima de $375 ^{\circ}C$.

Obviamente, una optimización de las condiciones de proceso exigiría considerar la desactivación y las características del resto de hidrocarburos, de los cuales, pueden recircularse los alifáticos C_{5+} con un elevado rendimiento de olefinas ligeras (Mier y cols., 2010a, 2011). Además, en el caso de optimización del propileno, debe considerarse que el etileno y los butenos pueden transformarse en propileno en un proceso específico (intensificación de propileno), con un elevado rendimiento (Epelde y cols., 2014b,c).

5.2. DILUCIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

En este apartado se persigue obtener información sobre el papel que tiene en la cinética la dilución del DME, con tres agentes cuya incidencia puede ser de índole muy diferente: i) un gas inerte (He), disminuyendo de esta forma la concentración de reactantes y productos; ii) metanol, para comparar la reactividad de metanol y DME con las mismas condiciones de reacción y catalizadores, así como para valorar la posible sinergia de los mecanismos de reacción de los dos oxigenados y las perspectivas de co-alimentación en un proceso de obtención de olefinas; y iii) H₂O, porque en la transformación de metanol es utilizada para atenuar la deposición de coque, efecto bien comprobado en la bibliografía (Gayubo y cols., 2002, 2003, 2005a), y porque su menor concentración en el medio de reacción en la transformación de DME es una diferencia sustancial con la reacción de transformación de metanol, debido al diferente esquema cinético de la transformación de ambos oxigenados en hidrocarburos. Además, el aumento de la concentración de H₂O en el medio desplaza el equilibrio con el metanol hacia la formación de éste. Los tres grupos de experimentos se han realizado con el mismo catalizador (CZ-280/boehmita) y con las mismas condiciones experimentales (375 °C y 1 g_{cat} h mol_C⁻¹).

5.2.1. Dilución con helio

En la Figura 5.6 se muestra el efecto de la dilución con He del DME en la alimentación sobre los resultados a tiempo cero de la conversión y rendimiento de productos (gráfica a) y sobre la selectividad (gráfica b). La dilución se ha expresado como % en moles de DME.

En la Figura 5.6a se observa que al disminuir la concentración de DME en el medio de reacción disminuyen las velocidades de reacción de las etapas que dan lugar a la formación los productos primarios (olefinas ligeras) y de las etapas secundarias de formación del resto de hidrocarburos. Como consecuencia, disminuyen la conversión y los rendimientos de olefinas y resto de hidrocarburos. Resulta destacable el importante efecto de diluir ligeramente el DME, con un 10 % de He en la alimentación, y como además el efecto de atenuación es selectivamente mayor para la formación de olefinas. Para diluciones superiores al 10 %, el efecto de atenuación sobre la conversión y los rendimientos es casi lineal, hasta una conversión del 29 % para una alimentación con el 75 % de He en la mezcla, que corresponde a una presión parcial de DME en la alimentación de 0.375 atm.

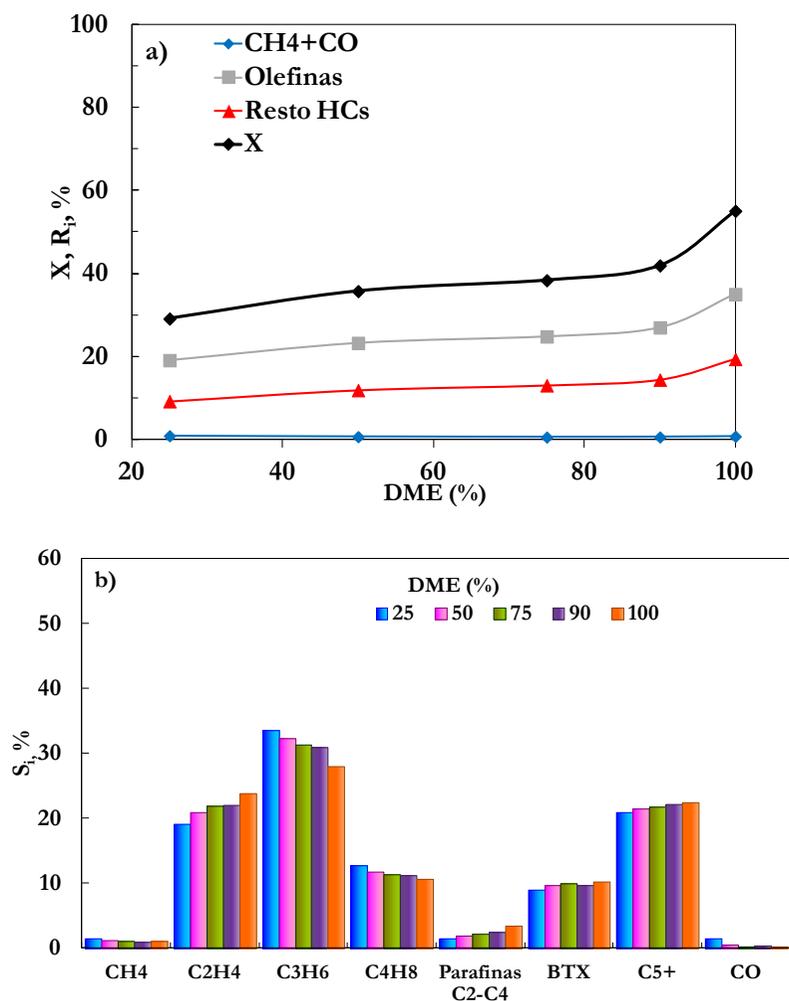


Figura 5. 6. Efecto de la dilución del DME con He en la alimentación sobre los resultados a tiempo cero de conversión y rendimientos de productos (a) y selectividad (b). Condiciones de reacción: 375 °C; tiempo espacial, 1 g_{cat} h mol⁻¹.

El efecto sobre la selectividad de productos es diferente según se traten de productos primarios o secundarios en el esquema de reacción (Figura 4.3), porque resulta significativo que al aumentar la dilución aumenta la selectividad de propileno, lo que se explica porque serán atenuadas en mayor medida las reacciones secundarias de su desaparición por oligomerización-craqueo y aromatización, que las etapas que dan lugar a su formación (formación de iones metoxi y desarrollo del

mecanismo de *pool* de hidrocarburos). Es acorde con esta interpretación la disminución de la selectividad de parafinas ligeras, aromáticos y alifáticos C_{5+} . La misma explicación puede darse para el aumento con la dilución de la selectividad de butenos. Sin embargo, la selectividad de etileno disminuye con la dilución, lo que indica que es más importante su formación como producto final del craqueo de olefinas y alifáticos superiores que como producto primario del mecanismo de *pool* de hidrocarburos, el cual (como se ha comentado), no sufre una atenuación por la presencia de He, porque no disminuye la formación del propileno (más reactivo que el etileno).

Por otro lado, aunque el efecto es poco importante dado su pequeño valor, la selectividad de CH_4 y CO aumenta con la dilución, como consecuencia de que ésta afecta a la velocidad de las reacciones catalíticas en mayor medida que al craqueo térmico, que se ve por tanto favorecido con la dilución del DME.

Comparando los resultados de la evolución de la conversión con el tiempo, para la alimentación de DME puro y con dos niveles de dilución (Figura 5.7), se observa que la dilución atenúa tanto la conversión a tiempo cero como la desactivación, lo que parece indicar que la concentración de DME en el medio de reacción tiene también un papel relevante en la cinética de desactivación.

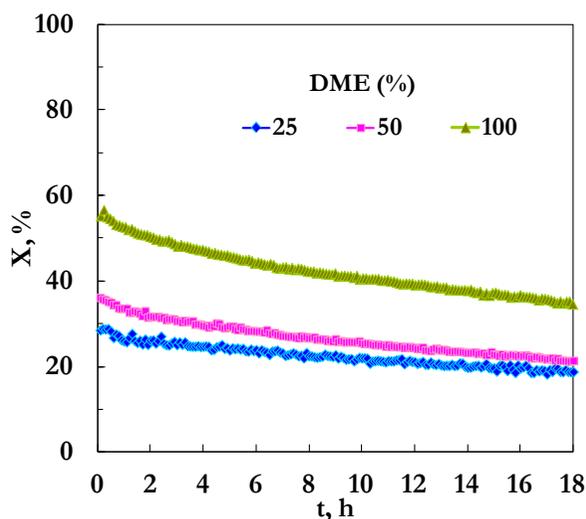


Figura 5.7. Efecto de la dilución del DME con He en la alimentación sobre la evolución con el tiempo de la conversión. Condiciones de reacción: $375\text{ }^{\circ}\text{C}$; tiempo espacial, $1\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}^{-1}$.

5.2.2. *Co-alimentación de metanol*

La producción de DME desde gas de síntesis y desde mezclas de gas de síntesis y CO₂ tiene al metanol como subproducto, en una concentración que depende de las condiciones de reacción (Ereña y cols., 2005b, 2011; Aguayo y cols., 2007), por lo que surge el interés por esta co-alimentación, que evita la separación de los dos oxigenados. Además, la diferente reactividad de metanol y DME, y las diferencias comentadas a lo largo de esta memoria sobre la cinética de las reacciones con cada uno de los oxigenados como alimentación, alientan a estudiar la co-alimentación también con el objetivo de determinar las sinergias entre los correspondientes esquemas de reacción.

La Figura 5.8a pone de manifiesto la notable mayor conversión alimentando DME puro (55 %), respecto a la del metanol puro (8 %). Esta diferencia puede atribuirse de forma simplificada a la mayor reactividad del DME, si bien esto es aparente y requiere de un análisis cinético más profundo, porque debe considerarse la diferencia de la composición del medio de reacción.

Los pocos estudios de la bibliografía que han comparado las conversiones y selectividades en la transformación de metanol y DME, se han realizado mayoritariamente con catalizadores de SAPO-34 (Ghavipour y cols., 2014; Li y cols. (2014a,b) y los resultados deben evaluarse con prudencia, precisamente porque la comparación se hace para las mismas condiciones de reacción, y por consiguiente con diferentes concentraciones de los componentes del medio de reacción, donde destaca la importante concentración de H₂O en la transformación del metanol, el cual se deshidrata a la entrada al reactor (la reacción es muy rápida), con la estequiometría: $2 \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

En la comparación de Li y cols. (2014a), es menor la conversión del DME, destacándose que tanto la etapa de inducción como la desactivación son más lentas que en la transformación de metanol, y que es mayor la relación propileno/etileno. Ahora bien, debe señalarse que los resultados corresponden a un valor muy reducido del tiempo espacial, en el que para el SAPO-34 resulta difícil cuantificar resultados en el periodo de inducción, los cuales además, se ven afectados por una muy rápida desactivación. De hecho, otros autores (Li y cols., 2014b) han comprobado, mediante experimentos de pulsos de corta duración, alimentando DME y metanol, que inicialmente es mayor la conversión de DME, si bien posteriormente es mayor la de metanol. La mayor velocidad de formación de olefinas desde DME es justificada por estos autores por diferencias en el mecanismo de reacción, en base a que los iones metoxi reaccionan con el DME, para formar cationes intermedios (metoximetilos, CH₃OCH₂⁺) activos en la formación de

hidrocarburos, cuya existencia fue comprobada por espectrofotometría FTIR. Estos cationes reaccionan posteriormente con DME o metanol para formar 1,2-dimetoxietano o 2-metoxietanol, seguido por la formación de cationes oxonio y éteres, los cuales dan lugar a la generación de propeno como producto primario, el cual es a su vez inductor del mecanismo de *pool* de hidrocarburos. Esta existencia de una ruta de formación directa de propileno desde el DME sobre SAPO-34, previa a la formación de propileno por el mecanismo de *pool* de hidrocarburos, fue anteriormente propuesta por Yamazaki y cols. (2012) sobre zeolita HZSM-5 (Figura 5.9).

En estas diferencias en la transformación de metanol y DME tendrá también responsabilidad el contenido de H₂O en el medio. Sin considerar este efecto, debería esperarse una mayor conversión del DME en base a su mayor energía de adsorción (67.5 kJ mol⁻¹) respecto a la del metanol (33.8 kJ mol⁻¹) y por tanto mayor facilidad para formación de iones metoxi (Li y cols., 2014b). El papel de contenido de H₂O en el medio de reacción para atenuar la velocidad de transformación de DME al co-alimentar metanol, que se pone de manifiesto en la Figura 5.8, es acorde con los resultados del Apartado 4.1.3, en el que se ha comprobado que la conversión aumenta de forma notable tras el acondicionamiento previo del catalizador, eliminando el H₂O adsorbida. En consecuencia, puede contribuir a la diferente conversión de metanol y DME, el que se alcance con el primero un menor avance en el esquema cinético de reacción como consecuencia de la atenuación de la formación de iones metoxi por el H₂O adsorbida.

Por otro lado, el catalizador CZ-280/boehmita, seleccionado por su buen comportamiento para la transformación de DME (con pequeña concentración de H₂O en el medio), no tiene una actividad adecuada para la transformación de metanol, dada su moderada cantidad y fuerza de centros ácidos, y en consecuencia, la conversión de la mezcla es notablemente menor, ya para una co-alimentación de 10 % de metanol (Figura 5.8a), apreciándose una importante disminución de los rendimientos de los productos primarios (olefinas ligeras) y secundarios, lo que indica que la presencia de H₂O en el medio de reacción atenúa todas las etapas del esquema cinético. Además, se observa que al aumentar el contenido de metanol en la mezcla alimentada el efecto de disminución de rendimientos y conversión se atenúa progresivamente.

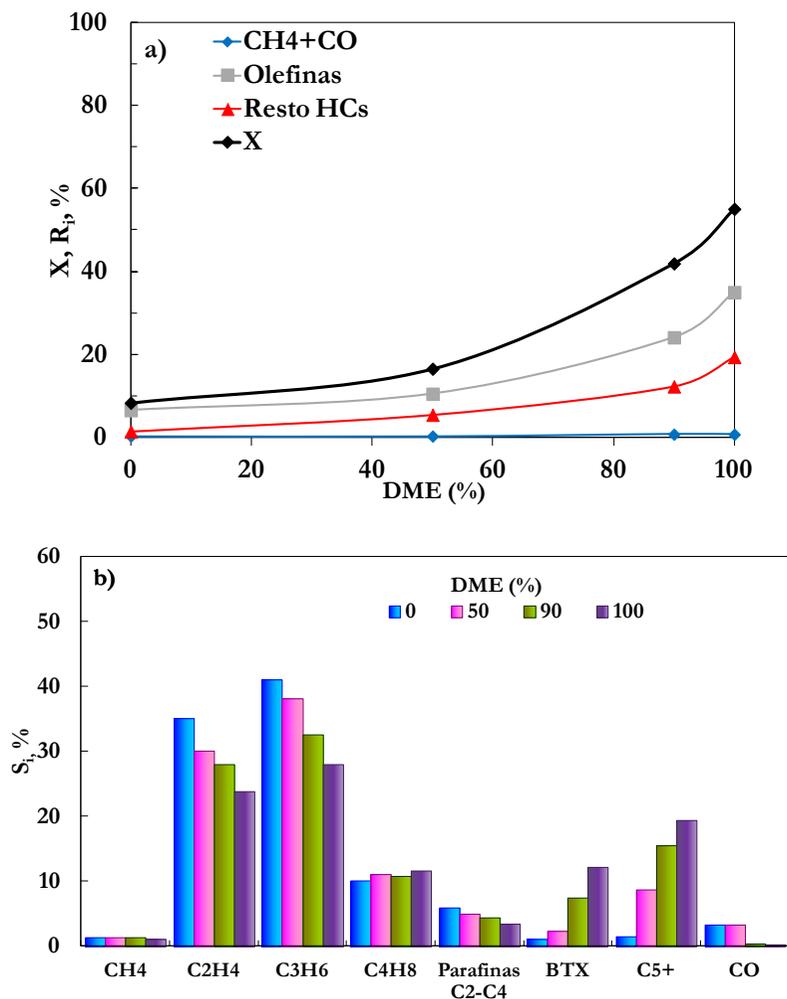


Figura 5. 8. Efecto de la co-alimentación de metanol con DME sobre los resultados a tiempo cero de conversión y rendimientos de productos (a) y de selectividad (b). Condiciones de reacción: 375 °C; tiempo espacial, 1 g_{cat} h mol⁻¹.

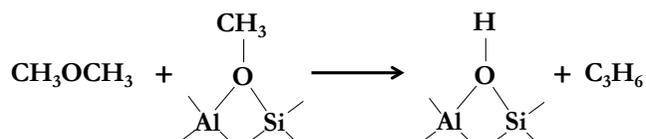


Figura 5. 9. Formación directa de propeno desde grupos metoxi y DME (Yamazaki y cols., 2012).

En consecuencia, en la transformación de metanol y para estas condiciones de reacción, son favorecidas las etapas de formación de olefinas, lo que explica que sea mayor la selectividad de olefinas que en la transformación de DME (Figura 5.8b), como también ha sido observado en la bibliografía (Abasov y cols., 2013). Además, se observa que la dilución del DME con metanol contribuye a aumentar la selectividad de etileno y propileno, manteniéndose prácticamente constante la de butenos. Esta mejora de la selectividad de olefinas se explica por la atenuación selectiva de las reacciones secundarias, lo que tiene como consecuencia la disminución de la selectividad de las parafinas ligeras, aromáticos y parafinas lineales C₅₊.

En la Figura 5.10, en la que se comparan los resultados de la evolución de la conversión con el tiempo, se observa que con la alimentación de metanol puro la desactivación es extraordinariamente rápida y la conversión es prácticamente nula en 20 min. Por otro lado, la co-alimentación de solo un 10 % de metanol tiene un gran efecto de disminución de la conversión en un tramo inicial, y posteriormente la evolución de la conversión con el tiempo es prácticamente paralela a la correspondiente a la alimentación de DME puro.

Estos resultados, de mayor desactivación alimentando metanol que DME y del efecto del H₂O, fueron también observados por Ghavipour y cols. (2014) y Li y cols. (2014a), y son acordes con el importante papel del H₂O en el medio de reacción, sobre el mecanismo de la reacción principal y sobre la desactivación, de forma que la presencia de metanol en la alimentación contribuye a aumentar este contenido, atenuando las etapas del esquema de reacción y también las de formación de coque. El hecho de que el contenido de H₂O atenúe la reacción y la desactivación (con una importancia cuantitativamente diferente en función de la concentración de los componentes del medio), justifica una tendencia de desactivación similar al co-alimentar metanol al 10 % respecto a la alimentación de DME puro, donde el H₂O se va formando progresivamente. Sin embargo, para la alimentación de metanol puro, la baja acidez del catalizador se ve muy afectada por la presencia de una elevada concentración de H₂O. Además, la disminución de la conversión, contribuye al aumento de la concentración de metanol en el medio, con el consiguiente efecto autocatalítico en la formación de coque. Obviamente, la transformación de metanol o de una mezcla DME/metanol con un contenido de metanol superior al 10 %, aconsejaría la utilización de un catalizador con mayor acidez.

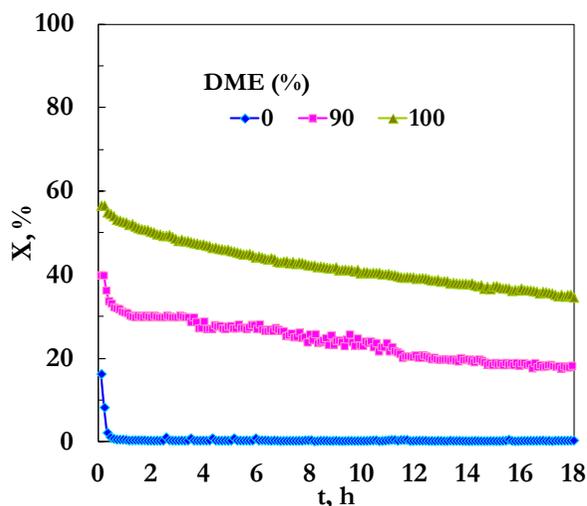


Figura 5.10. Comparación de la evolución de la conversión con el tiempo de alimentaciones de DME, metanol y una mezcla DME/metanol (90/10 en peso). Condiciones de reacción: 375 °C; tiempo espacial, 1 g_{cat} h mol_C⁻¹.

5.2.3. Co-alimentación de agua

En la transformación de metanol, tanto sobre SAPO-34 como sobre zeolita HZSM-5, está bien establecido que la co-alimentación de un contenido moderado de H₂O contribuye eficazmente a atenuar la desactivación y a aumentar el rendimiento de olefinas (Gayubo y cols., 2002, 2003, 2005a; Hajimirzaee y cols., 2015) y en consecuencia el metanol es co-alimentado con H₂O en el proceso MTO (Tian y cols., 2015). La justificación es la atenuación selectiva de las etapas de formación de coque y de las etapas secundarias, respecto de las etapas de formación de olefinas, mediante el control de la capacidad de los centros ácidos para las diferentes etapas del esquema cinético. El papel del H₂O no es bien conocido, aunque generalmente se considera que se adsorbe en los centros ácidos, en competencia con los componentes del medio de reacción, en un mecanismo reversible por debajo de 450 °C para la zeolita HZSM-5 (Gayubo y cols., 2003), si bien se hacen también otras consideraciones, como el diferente papel del H₂O formada por deshidratación del metanol respecto de la co-alimentada con el metanol (Hirota y cols., 2010). Por otro lado, debe considerarse que está bien establecido que la reactividad de metanol y DME requiere la formación de iones metoxi, lo que

implica un equilibrio entre estos y el reactante, que en el caso del metanol es el de la Figura 4.10.

Sierra y cols. (2011) justifican con el desplazamiento de este equilibrio la atenuación de la desactivación en la síntesis de DME sobre un catalizador bifuncional de $\text{CuO}_2\text{-AlO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde el H_2O co-alimentada en una cantidad moderada regula la concentración de iones metoxi en la superficie del catalizador (formados desde el metanol formado en la etapa de síntesis), intermedios en las etapas de formación de hidrocarburos y coque.

En la transformación de DME, la activación mediante formación de iones metoxi como intermedio activo (Figura 4.10) se ve igualmente atenuada por la presencia de H_2O en el medio de reacción. Por consiguiente, puede establecerse como hipótesis, que el contenido de H_2O en el medio tenga un múltiple efecto: i) atenuación de la acidez y por tanto de la actividad del catalizador en todas las etapas del esquema cinético, afectando a la conversión y a la selectividad; ii) atenuación de la formación de iones metoxi, cuyo papel será de iniciador de las rutas de formación de olefinas y de coque; iii) modificación del equilibrio termodinámico entre metanol y DME, los cuales tendrán diferente reactividad por su diferente constante de equilibrio de adsorción en los centros ácidos y por consiguiente diferente capacidad para formar iones metoxi intermedios. Este efecto es por tanto muy complejo, lo que complica la comprensión global del efecto de la concentración de H_2O sobre actividad, selectividad y desactivación.

En la Figura 5.11 se muestra el efecto de la ligera dilución del DME con H_2O en la alimentación, sobre los resultados a tiempo cero de la conversión y los rendimientos de productos (gráfica a) y sobre la selectividad (gráfica b). Se observa que una pequeña dilución (2.5 % en peso de H_2O) provoca una disminución notable de la conversión (desde el 55 % con DME puro hasta el 36 %). El retroceso del avance de la reacción, supone una disminución del rendimiento de las olefinas ligeras (productos primarios del esquema) y del resto de hidrocarburos, que se forman por reacciones secundarias (Figura 5.11a). Para diluciones superiores, la atenuación del avance de la reacción se hace progresivamente menor.

En la Figura 5.11b se observa que el efecto de la dilución con H_2O sobre la selectividad de olefinas es notable, aumentando la de propileno y siendo poco apreciable el efecto sobre la selectividad del resto de olefinas. Este efecto de aumento de la selectividad de propileno es similar al observado en la transformación de metanol con H_2O (Wu y cols., 2013, Ghavipour y cols., 2013). Por otro lado, la dilución con H_2O tiene un efecto favorable de disminución de la selectividad de parafinas ligeras y aromáticos BTX, al atenuarse las reacciones secundarias de craqueo y condensación. Aunque en menor medida, se favorece también la

selectividad de alifáticos C_{5+} , al atenuarse selectivamente las reacciones de craqueo respecto de las de oligomerización de las olefinas ligeras.

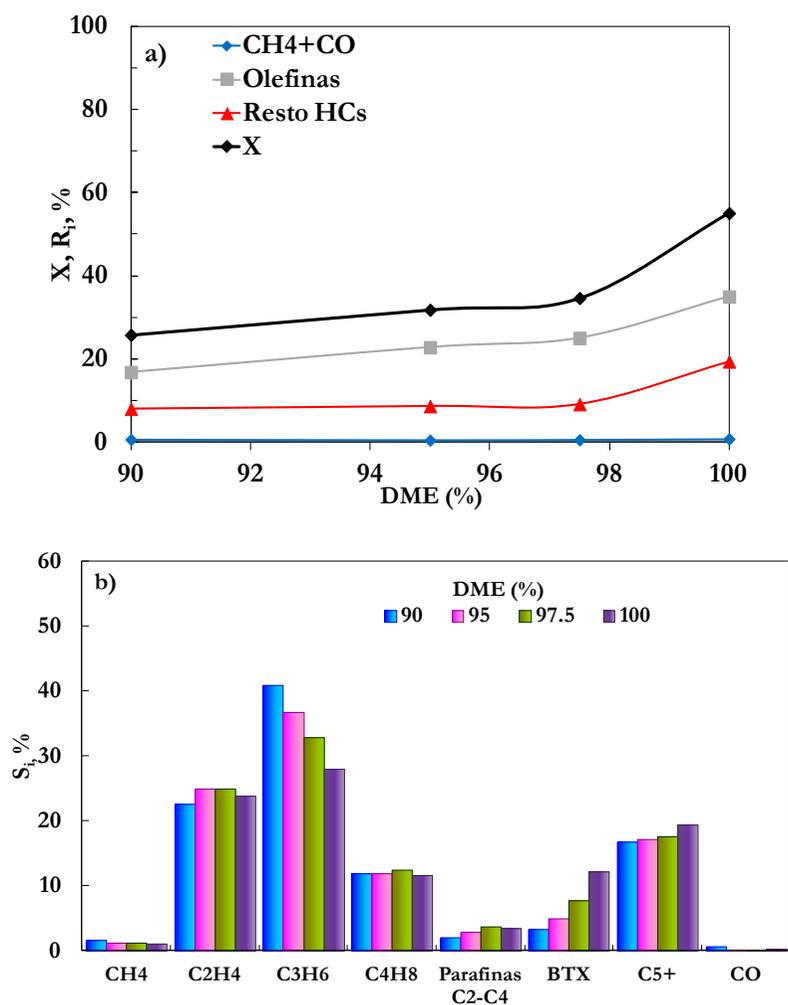


Figura 5.11. Efecto de la co-alimentación de H₂O con el DME sobre los resultados a tiempo cero de conversión y rendimientos de productos (a) y selectividad (b). Condiciones de reacción: 375 °C; tiempo espacial 1 g_{cat} h mol⁻¹.

En relación a la estabilidad del catalizador (Figura 5.12), se observa un pequeño efecto de atenuación de la desactivación con la co-alimentación de H₂O. El hecho de que este efecto sea menor que el observado en la transformación de metanol con catalizadores de zeolita HZSM-5 más activos (Gayubo y cols., 2002, 2005a), puede atribuirse a la pequeña acidez del catalizador utilizado aquí, adecuado para la transformación de DME, pero en el que la presencia de H₂O atenúa mucho su actividad; de forma que para el tiempo espacial utilizado la concentración de DME en el medio es también muy elevada a tiempo cero, favoreciendo la desactivación y contrarrestando el efecto directo de la atenuación por la co-alimentación de H₂O.

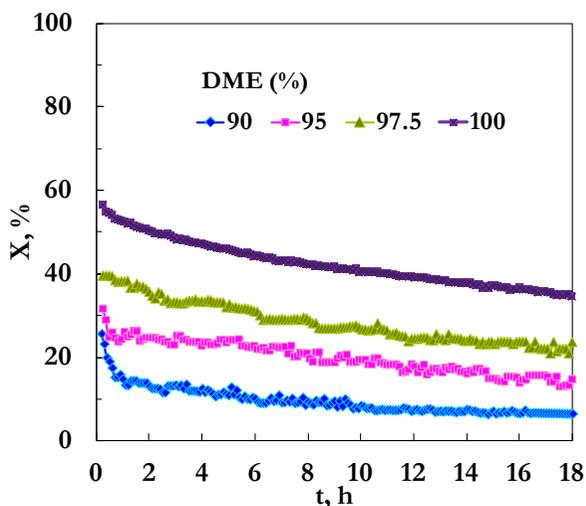


Figura 5.12. Efecto de la co-alimentación de H₂O en la alimentación en la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados, para un tiempo espacial de 1 g_{cat} h mol_C⁻¹ y 375 °C.

5.3. COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE METANOL Y DME

Tal como se ha comentado en el Apartado 1.4.3, los pocos estudios de comparación de la reactividad de metanol y DME (Chen y cols., 1999; Hirota y cols., 2010; Li y cols., 2014; Ghavipour y cols., 2014), no dan unos resultados claros e incluso algunos no son coincidentes con las interpretaciones teóricas sobre el mecanismo, que predicen una mayor reactividad del DME, por su mayor capacidad de formación de iones metoxi (Forester y Howe, 1987) y por la existencia de una ruta directa de formación de propileno, por reacción del DME con los grupos metoxi (Figura 5.8) (Yamazaki y cols., 2012; Li y cols., 2014b). Cabe considerar que el propileno activa los dos ciclos de formación de olefinas de la Figura 1.26, favoreciendo el avance de la reacción.

Puede entenderse que las discrepancias de los trabajos experimentales de la bibliografía en los que se ha comparado la reactividad de metanol y DME, residen en la diferencia del contenido de H₂O en el medio de reacción (que es mayor en la transformación de metanol), lo cual tiene incidencia en la concentración de componentes del medio, en la velocidad de las etapas de reacción, en la desactivación por coque y en la duración del periodo de inducción. A estas diferencias debe añadirse la dificultad de establecer un tiempo de reacción adecuado para hacer la comparación (por el diferente periodo de inducción) y que los índices de reacción, como la conversión, no son comparables si son referidos a los moles o masa de los reactantes. Por ello, en esta tesis se han referido los índices de reacción (conversión, rendimiento, selectividad) al número de carbonos contenidos.

Para realizar una comparación sin enmascaramiento de estas circunstancias, se han realizado experimentos alimentando por separado metanol y DME, en condiciones en las que la composición en el medio de reacción es similar, y para ello se ha co-alimentado un caudal de H₂O correspondiente a la misma relación H₂O/carbono equivalente en el oxigenado (relación molar H₂O/metanol = 1.77 y H₂O/DME = 3.55). Además, se ha trabajado a la misma temperatura, 400 °C, y con un elevado tiempo espacial (22 g_{cat} h mol⁻¹), garantizando que en estas condiciones la conversión de los dos oxigenados es completa y la desactivación es insignificante en el intervalo de tiempo estudiado (18 h), de forma que el H₂O está siempre en exceso. Cabe señalar que estas condiciones, de elevado contenido de H₂O en el medio y de conversión completa, son las correspondientes al proceso MTO industrial con catalizador de SAPO-34 (Tian y cols., 2015).

Al comparar la evolución de la conversión con el tiempo de reacción (Figura 5.13), se observa en primer lugar que esta conversión es completa para las dos alimentaciones y se mantiene completa en las 18 h. Como consecuencia del elevado

tiempo espacial, el periodo de inducción es muy corto, pero permite apreciar que es más corto para la alimentación de DME, lo que resulta acorde con la mayor afinidad del DME por los protones de la zeolita HZSM-5 (Forester y Howe, 1987) y con las observaciones de un mecanismo directo de formación de propileno (Yamazaki y cols., 2012; Li y cols., 2014b) que activa la formación de los intermedios de los ciclos de formación de olefinas (polimetilencenos y las propias olefinas).

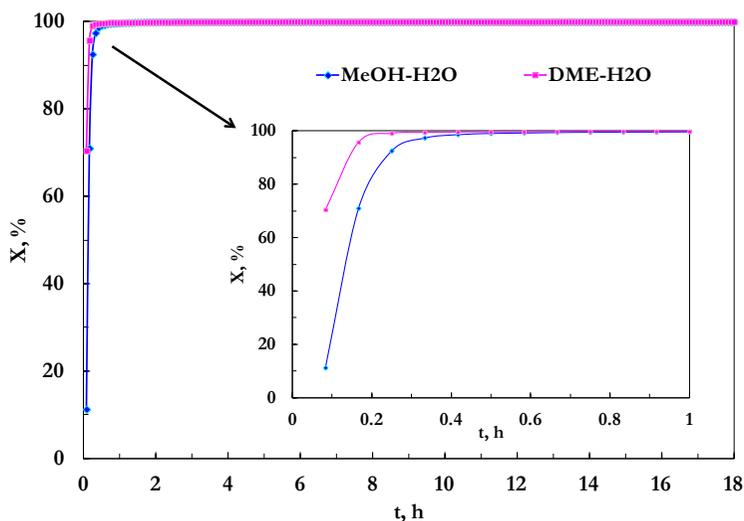


Figura 5. 13. Evolución de la conversión con el tiempo, para las alimentaciones de DME/H₂O y metanol/H₂O. Condiciones de reacción: 400 °C; tiempo espacial, 22 g_{cat} h mol_C⁻¹; relación molar H₂O/metanol = 1.77 y H₂O/DME = 3.55.

Los resultados de rendimientos a tiempo cero (transcurrido el periodo de inducción) de las fracciones de productos (Figura 5.14a) y de las selectividades de los productos individuales (Figura 5.14b), ponen de manifiesto un mayor avance de la reacción para la alimentación de DME/H₂O, de forma que es mayor el rendimiento y selectividad (la conversión es completa en ambos casos) del resto de hidrocarburos, formados por reacciones secundarias a partir de las olefinas ligeras, cuyo rendimiento y selectividad también es menor para la alimentación de DME/H₂O. Esta diferencia se observa en la Figura 5.14b para las tres olefinas y para las fracciones del resto de hidrocarburos (parafinas ligeras, aromáticos BTX y alifáticos C₅₊).

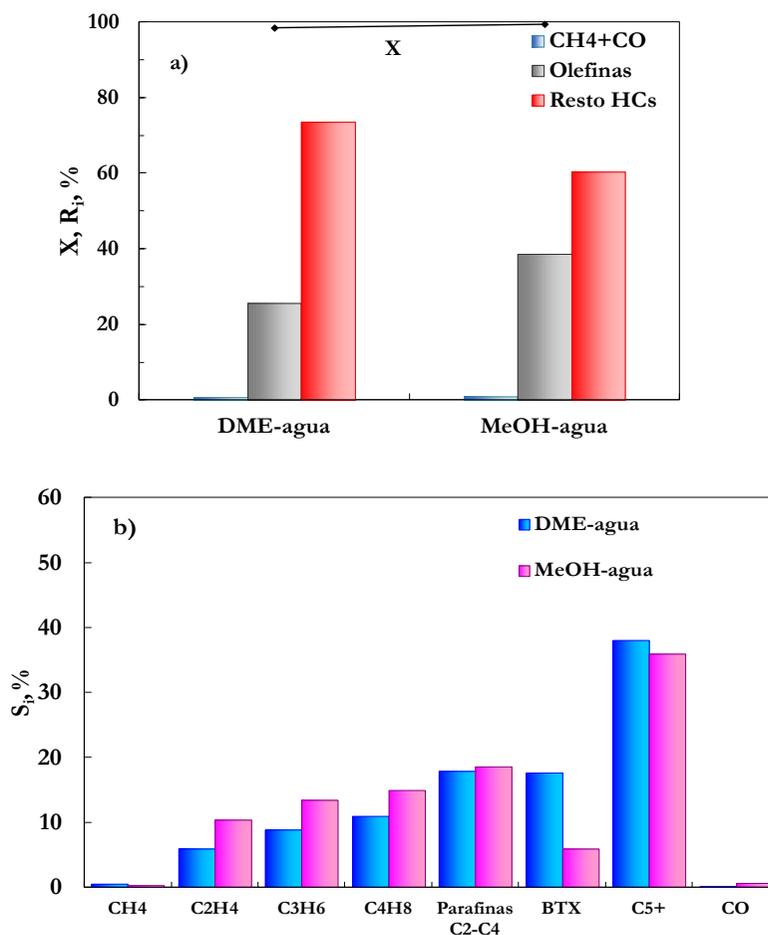


Figura 5.14. Comparación de los resultados a tiempo cero de conversión y rendimientos de productos (a) y selectividad (b), para las alimentaciones de DME/H₂O y metanol/H₂O. Condiciones de reacción: 400 °C; tiempo espacial, 22 g_{cat} h mol⁻¹; relación molar H₂O/metanol = 1.77 y H₂O/DME = 3.55.

En la Figura 5.15 se ha representado la evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de los productos de reacción, para la transformación de DME/H₂O (gráfica a) y de metanol/H₂O (gráfica b). Para las dos alimentaciones los rendimientos una vez transcurrido el periodo de inducción se mantienen constantes con el tiempo de reacción. Además, se observa la diferencia de los rendimientos de los productos para las dos alimentaciones, antes comentada en

términos de selectividad (Figura 5.14b), como consecuencia del mayor avance de la reacción al alimentar DME en lugar de metanol.

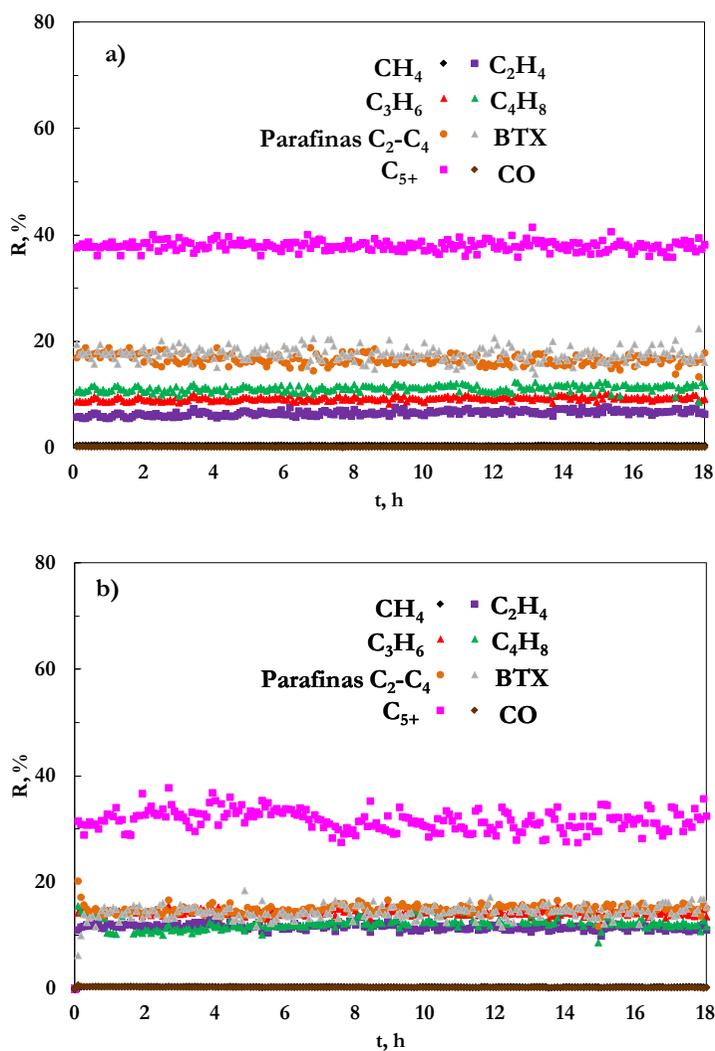
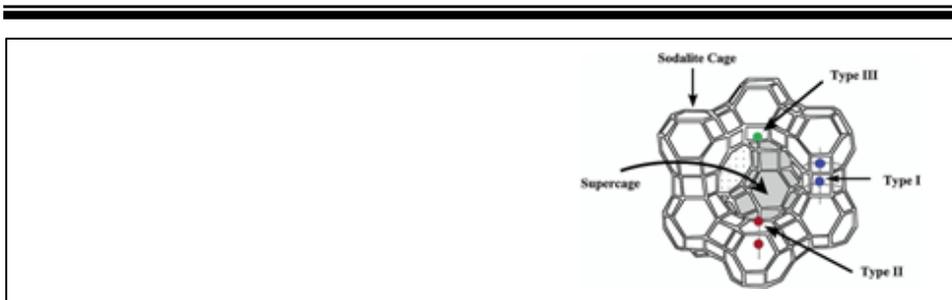


Figura 5. 15. Comparación de la evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de productos para las alimentaciones de DME/H₂O (a) y metanol/H₂O (b). Condiciones de reacción: 400 °C; tiempo espacial, 22 g_{cat} h mol_C⁻¹; relación molar H₂O/metanol = 1.77 y H₂O/DME = 3.55.

Estos resultados parecen corroborar la hipótesis de las diferencias en el mecanismo de formación de olefinas desde DME y metanol, lo que presumiblemente también tendrá incidencia en la desactivación, dado que la formación del coque que desactiva el catalizador será consecuencia de la concentración de los precursores del coque. Aunque presumiblemente estos precursores serán tanto los polimetilbencenos, como los intermedios del ciclo de metilación-craqueo de olefinas, la importancia relativa de ambos será presumiblemente diferente para la alimentación de cada uno de los oxigenados.

Por otro lado, la mayor reactividad del DME implica que el proceso DTO exigirá presumiblemente un catalizador con menos acidez que el proceso MTO (tal como el CZ-280/boehmita) y/o unas condiciones (temperatura y tiempo espacial) menos severas para optimizar el rendimiento de olefinas. Ahora bien, habrá otros aspectos a considerar, como la desactivación y en último término será necesario un modelado cinético riguroso de ambos procesos para comparar las condiciones óptimas de operación de ambos.

DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR CZ-280/BOEHMITA



6. DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR CZ-280/BOEHMITA

En este Capítulo se ha estudiado el origen de la desactivación (la deposición de coque), su posible localización en la partícula de catalizador y el efecto de las condiciones de reacción en esta deposición. El catalizador utilizado ha sido el CZ-280/boehmita, cuyas propiedades se han descrito en el Capítulo 3 y que ha sido seleccionado en el Capítulo 4 por su buen compromiso de actividad-selectividad-desactivación. Así mismo, con este catalizador se ha realizado el estudio paramétrico en el Capítulo 5. También se ha cuantificado aquí el deterioro de las propiedades del catalizador, como consecuencia de la deposición de coque, así como el efecto de esta deposición sobre la conversión y distribución de productos. Además se ha prestado atención a la combustión del coque, determinando su cinética (clave para el diseño del regenerador) y valorando la recuperación del comportamiento cinético (regenerabilidad) del catalizador, condición imprescindible para su utilización en ciclos de reacción-regeneración, lo que será necesario para una posible implantación industrial, dada la elevada velocidad de desactivación.

6.1. CONTENIDO Y COMBUSTIÓN DEL COQUE

El análisis del coque mediante oxidación a temperatura programa TPO, además de aportar el contenido total de coque, da información sobre la naturaleza del coque y sobre su ubicación en la superficie del catalizador. La identificación de diferentes tipos de coque (I, II,...) de acuerdo con su estructura progresivamente más condensada, se relaciona con la temperatura del pico de combustión (Bauer y Karge, 2006). Así, un coque poco desarrollado, conformado por compuestos no aromáticos, o aromáticos de un anillo, tiene una fácil combustión, con un pico con máximo a una temperatura reducida. Este coque es característico de unas condiciones de deposición poco severas (reactantes poco condensados e hidrogenados, moderada temperatura). Sin embargo, un pico a mayor temperatura corresponde a un coque que ha evolucionado hacia estructuras poliaromáticas, y tendiendo hacia un coque grafitico. Por otro lado, la facilidad de combustión puede asociarse también a la ubicación del coque y un pico a baja temperatura es característico de la combustión catalizada por un metal, identificando en este caso al coque depositado sobre el metal de un catalizador metálico o de un catalizador bifuncional (Ereña y cols., 2008), mientras que el coque depositado sobre los centros ácidos no tiene una combustión activada y quema a mayor temperatura.

En los catalizadores de estructura porosa jerarquizada, como el utilizado aquí, resulta más fácil (a menor temperatura) la combustión del coque depositado en los mesoporos y macroporos de la matriz (Gayubo y cols., 2009), con un mejor acceso del aire, que la del coque que bloquea los centros ácidos en los microporos, para el cual incluso puede esperarse un efecto de ralentización de la combustión, por el papel de los centros ácidos en el mecanismo de combustión del coque adsorbido (Le Minh y cols., 1997; Ortega y cols., 1997). Evidentemente, para una elevada deposición de coque (que no es el caso del catalizador estudiado), los microporos estarán bloqueados y la combustión controlada por la difusión en el interior de los microporos, por lo que el pico de combustión de este coque estará desplazado a mayor temperatura.

6.1.1. Contenido de coque

En la Figura 6.1 se muestra el efecto de las condiciones de reacción sobre el contenido de coque en el catalizador. Este contenido se ha determinado mediante combustión con aire a temperatura programada (TPO), siguiendo la metodología descrita en el Apartado 2.4.2.3. Los contenidos de coque, inferiores al 2.5 %, pueden considerarse bajos e insuficientes para el bloqueo de los canales cristalinos de la zeolita HZSM-5, que tiene una contrastada capacidad para mantener una notable actividad remanente para estos contenidos (Castaño y cols., 2011; Elordi y cols., 2011b). Por otro lado, son contenidos ligeramente superiores a los determinados por Al-Dughaiter y de Lasa (2014) en la transformación de DME también sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, lo que puede explicarse porque el reactor Berty utilizado por estos autores, al igual que el reactor fluidizado, favorece el arrastre de componentes del coque por el H₂O en el medio de reacción y el consiguiente “rejuvenecimiento” de la zeolita HZSM-5, tal como han comprobado Aguayo y cols. (1997) en la transformación de metanol.

Se observa en la Figura 6.1 que al aumentar la temperatura disminuye notablemente el contenido de coque. Igualmente, disminuye al aumentar el tiempo espacial, excepto a 400 °C en cuyo caso se mantiene constante con esta variable. Estos resultados pueden relacionarse con la menor concentración de DME en el medio de reacción al aumentar estas variables, como consecuencia de la mayor conversión, y a la mayor concentración de H₂O en el medio, como factores atenuantes de la deposición de coque. Cabe considerar que el efecto del tiempo espacial se vaya atenuando al aumentar la temperatura, por un cambio en el mecanismo predominante de formación del coque, de forma que el coque se forma

a elevada temperatura también por condensación de los hidrocarburos producidos, en un mecanismo que estará favorecido por el aumento del tiempo de residencia.

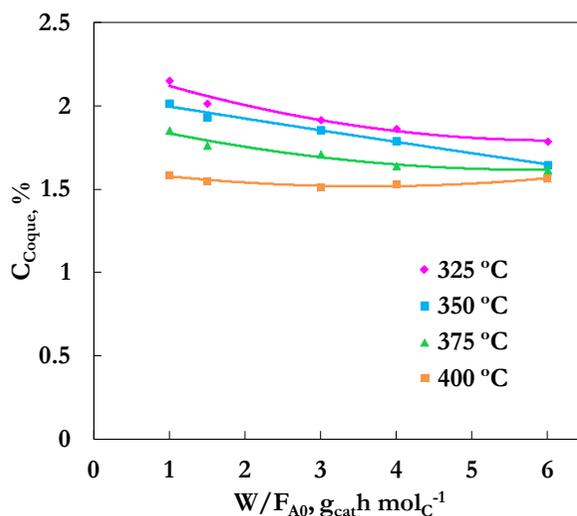


Figura 6.1. Efecto de la temperatura y del tiempo espacial sobre el contenido de coque depositado en el catalizador. Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; tiempo, 18 h.

Por otro lado, en la Figura 6.2 se muestra el efecto de la dilución del DME en la alimentación sobre el contenido de coque, para unas determinadas condiciones de reacción (375 °C, 1 g_{cat} h mol_C⁻¹). Se observa que la dilución con He (inerte) tiene como consecuencia la disminución del contenido de coque (en un 20 % para un 25 % de He), con un efecto que se atenúa al aumentar el contenido de He y que indica que la formación de coque está relacionada con la concentración de DME (y presumiblemente también de metanol) en el medio de reacción.

Es relevante que la alimentación de metanol da lugar a una mayor contenido de coque que la DME (2.4 % frente al 1.85 %), lo que indica la existencia de diferencias en el mecanismo de formación de coque desde ambos oxigenados, o sencillamente que como la conversión de metanol es menor, su concentración es mayor, aumentando la velocidad de formación de coque, que no es compensada por el mayor contenido de H₂O en el medio debido a la co-alimentación de metanol.

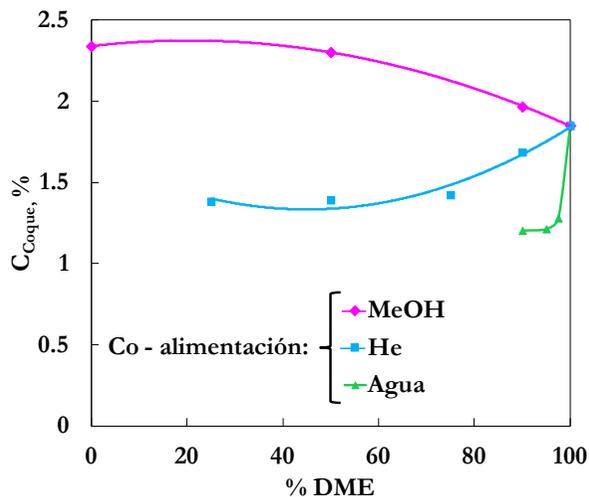


Figura 6. 2. Efecto en el contenido de coque de la dilución del DME en la alimentación con diferentes agentes. Condiciones de reacción: 375 °C; tiempo espacial, 1 g_{cat} h mol_C⁻¹; tiempo, 18 h.

Además, en la Figura 6.2 se aprecia la importante atenuación de la deposición de coque por dilución del DME con H₂O, que como se comentó anteriormente es un hecho bien establecido en la transformación de metanol (Aguayo y cols., 1997; Gayubo y cols., 2002) y que aquí puede atribuirse a la contribución de dos causas: i) la atenuación de formación de iones metoxi, y; ii) la atenuación de la actividad de los centros ácidos para las etapas de condensación del coque. También debe considerarse que, como contrapartida, al co-alimentar H₂O hay una relevante atenuación de la conversión (Apartado 5.2.3).

6.1.2. Identificación de las fracciones del coque

Como se ha dicho anteriormente, las curvas TPO permiten identificar fracciones de coque de diferente nivel de condensación y aportan información sobre su posible ubicación en la estructura porosa jerarquizada del catalizador. La metodología utilizada ha sido la deconvolución de las curvas TPO, por ajuste de los resultados experimentales a los obtenidos combinando la cinética de combustión de diferentes fracciones del coque. Tras un estudio preliminar se ha determinado que el mejor ajuste corresponde a la consideración de tres fracciones diferenciadas del coque.

La ecuación cinética, para cada una de las tres fracciones de coque, de contenido C_{C_i} , es una expresión de primer orden respecto a los reactantes (coque y O_2):

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

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

La ec. (6.1) se resuelve con la condición inicial:

$$t = 0 \quad (C_{C_i})_0 = f_{C_i} \cdot C_C \quad (6.2)$$

donde f_{C_i} es la fracción másica de cada tipo de coque i y C_C es el contenido de coque total.

El método de cálculo de los valores de las energías de activación (E_i) y factores pre-exponenciales (k_i^*) aparentes, consiste en ajustar los resultados de la deconvolución de la curva TPO a la ec. (6.1), minimizando la siguiente función objetivo error:

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

El ajuste se ha realizado mediante una interfaz gráfica desarrollada en *MATLAB* que resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales mediante la función *ode23* y que, mediante la función *fminsearch*, minimiza la función objetivo error (ec. (6.3)).

En la Figura 6.3 se muestra, a modo de ejemplo, la deconvolución de las curvas TPO para el catalizador desactivado en dos condiciones experimentales. Los tres picos quedan claramente diferenciados, con máximos a muy diferente temperatura, para bajo tiempo espacial (Figura 6.3a) en torno a 400 °C (coque C1), 470 °C (C2) y 550 °C (C3). Se observa que para un bajo tiempo espacial ($1.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h molC}^{-1}$) la contribución de los tres tipos de coque es muy similar, mientras que para el mayor tiempo espacial ($6 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h molC}^{-1}$), el coque mayoritario es el C2. Además, al aumentar el tiempo espacial los máximos de los picos de los coques C2 y C3 se desplazan a mayor temperatura.

Una asignación definitiva del origen de estas fracciones del coque resulta aventurada, porque exige un análisis espectroscópico y la caracterización de las fracciones soluble e insoluble. Ahora bien, atendiendo a las consideraciones

mecánicas de la bibliografía sobre la formación de coque en la transformación de metanol en catalizadores de SAPO-34 (Jiang y cols., 2007; Mores y cols., 2008; Wragg y cols., 2013; Chen y cols., 2014a) y zeolita HZSM-5 (Valle y cols., 2012; Bleken y cols., 2013; Müller y cols., 2015), puede establecerse la hipótesis de que el coque que quema a baja temperatura (400 °C) es un coque poco desarrollado, que incluso puede estar ubicado en la estructura de mesoporos y macroporos de la matriz. Las otras dos fracciones del coque estarán ubicadas en los canales cristalinos de la zeolita y adsorbidas en los centros ácidos (aspectos que dificultan su combustión). El coque que quema a 470 °C serán presumiblemente estructuras ligeras oxigenadas, formadas por reacciones secundarias de los iones metoxi, con compuestos como el formaldehído como intermedios (Müller y cols., 2015). El que quema a 500 °C puede corresponder a los polimetilbencenos intermedios de la reacción retenidos en los canales, compuestos derivados de la ruta de metilación del mecanismo de *pool* de hidrocarburos, y el que quema a 550 °C es un coque más condensado, probablemente formado por aromáticos formados por la progresiva deshidrogenación de los coques anteriores o por condensación de los hidrocarburos producidos. Esta interpretación, basada en las características del coque y no en su ubicación se realiza considerando que dado el bajo contenido de coque, la incidencia de la ubicación sobre la combustión será secundaria.

Müller y cols. (2015) hacen una interpretación similar a la realizada aquí para explicar la formación de coque en la transformación de metanol sobre zeolita HZSM-5 en el intervalo 450-500 °C, a partir de análisis TPO, espectroscopía EPR, espectrofotometría FTIR y espectrometría de masas de los componentes solubles, distinguiendo dos fracciones mayoritarias del coque y haciendo hincapié en la evolución con el tiempo de la estructura del coque ligero y oxigenado hacia estructuras aromáticas, lo que se ve favorecido por el aumento de la temperatura. La rápida formación del coque ligero y oxigenado y su lenta aromatización son asociadas por los autores a dos periodos de diferente velocidad de desactivación, más lenta la segunda. En cualquier caso cabe señalar que el contenido de coque total es más elevado (en el intervalo 1-7 %) que el determinado aquí (inferior al 2.5 %), que corresponde a un menor avance del mecanismo de evolución del coque.

Por otro lado, Valle y cols. (2012) y Bleken y cols. (2013), también con catalizadores de zeolita HZSM-5, obtienen en la transformación de metanol un coque más condensado al aumentar el tiempo espacial o posición del reactor y al aumentar la temperatura, ratificando la complejidad del mecanismo de formación del coque, el carácter evolutivo de la composición de este y la dependencia de la composición y ubicación en la estructura porosa con la composición del medio de reacción. Por otro lado, la cuantificación como coque de estructuras como los polimetilbencenos y otros compuestos que siguen siendo intermedios activos de la

formación de hidrocarburos, dificulta la comparación de los resultados de análisis de coque con los de desactivación (Liu y cols., 2012).

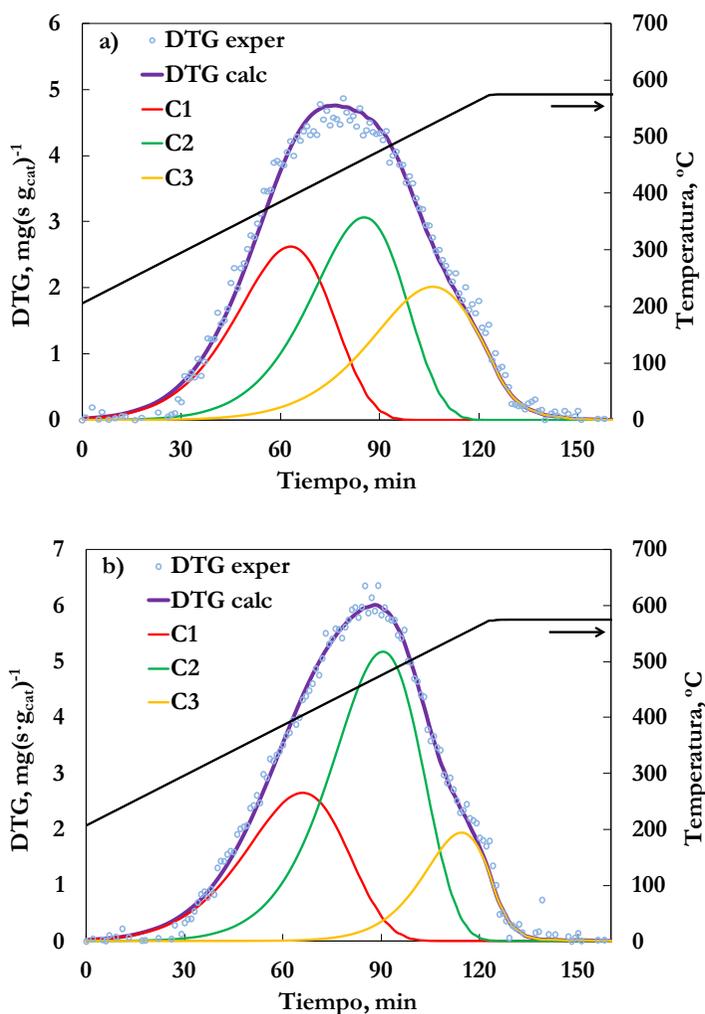


Figura 6.3. Deconvolución de la curva TPO e identificación de las tres fracciones de coque (C1, C2, C3), para un tiempo espacial de 1.5 (a) y 6 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}_{\text{c}}^{-1}$ (b). Condiciones de reacción: 350 °C; alimentación, DME puro; tiempo, 18 h.

En la Tabla 6.1 se muestran los valores experimentales de contenido de coque total, las fracciones de cada uno de los tipos de coque determinadas por deconvolución y los parámetros cinéticos de combustión correspondientes a estas

fracciones. Estos parámetros cinéticos corresponden al ajuste de todos los resultados experimentales, para diferentes valores de temperatura, tiempo espacial y diferentes co-alimentaciones. Todos los resultados mostrados en la Tabla 6.1 corresponden a un tiempo espacial de $1.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_C^{-1}$. Se observa que la fracción de coque C1 disminuye al aumentar la temperatura de reacción (38.9 % a 300 °C y 25.8 % a 400 °C); mientras que las otras dos fracciones aumentan con la temperatura, en particular la de coque C2 (30.7 % a 300 °C y 41.5 % a 400 °C). Este resultado parece indicar la competencia de mecanismos de formación de coque, presumiblemente uno desde el DME (o desde los iones metoxi generados por su adsorción) y otro desde los polimetilbencenos retenidos (presumiblemente el C2) y desde los hidrocarburos (el C3). Cabe señalar que en la bibliografía se destaca la importante formación de coque a baja temperatura (en torno a 350 °C) en la transformación de metanol sobre SAPO-34 (Tian y cols., 2015), si bien en la transformación de DME sobre zeolita HZSM-5 se ha observado un efecto contrario al indicado aquí, aumentando el contenido de coque al aumentar la temperatura en el intervalo 350-450 °C (Al-Dughaiter y de Lasa, 2014).

Por otro lado, la constante cinética aparente de combustión de los diferentes tipos de coque a la temperatura de referencia es muy diferente, siendo 15 veces mayor la del C1 que la del C3, lo que es característico de un coque hidrogenado y probablemente oxigenado (Benito y cols., 1996a). Además, hay un orden de las energía de activación: $C1 < C2 < C3$, contrario a su facilidad de combustión.

Tabla 6.1. Contenido de coque total (C_C), fracción de cada tipo de coque (f_{C_i}) y parámetros cinéticos de combustión. Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; tiempo espacial, $1.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_C^{-1}$; tiempo, 18 h.

Temperatura, °C	300	325	350	375	400
C_C , %	2.12	2.02	1.93	1.76	1.55
f_{C1} , %	38.9	34.8	33	31.4	25.8
f_{C2} , %	30.7	35.5	36.3	36.6	41.5
f_{C3} , %	30.7	29.7	30.7	32	32.7
k_1^* , $\text{atm}^{-1}\text{h}^{-1}$	148				
k_2^* , $\text{atm}^{-1}\text{h}^{-1}$	46.5				
k_3^* , $\text{atm}^{-1}\text{h}^{-1}$	10				
E_1 , kJmol^{-1}	81.6				
E_2 , kJmol^{-1}	110.1				
E_3 , kJmol^{-1}	115.6				
F.O.	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

Como complemento a los resultados de la Figura 6.2, en la Tabla 6.2 se muestra el efecto de la dilución del DME con diferentes agentes sobre los contenidos de las fracciones de coque. Se observa que la dilución con He no tiene una incidencia significativa en las características del coque, pero sí la tienen la dilución con metanol o con H₂O, de forma que en ambos casos se obtiene una notable disminución de la fracción de coque C1. Esta diferencia puede asociarse con la existencia de un mecanismo diferente de formación de coque desde metanol y a una atenuación preferente de la formación de coque C1 (presumiblemente al atenuar la formación de iones metoxi) por el H₂O en el medio de reacción.

Tabla 6. 2. Efecto de la dilución del DME en la alimentación con diferentes agentes sobre el contenido de coque total (C_C), fracción de cada tipo de coque (f_{C_i}). Condiciones de reacción: temperatura, 375 °C, tiempo espacial, 1 g_{cat} h mol_C⁻¹; tiempo, 18 h.

Alimentación	DME	10 % MeOH	10 % H ₂ O	10 % He
C_C , %	1.85	1.97	1.2	1.68
f_{C1} , %	30.1	13.4	19	35.5
f_{C2} , %	39.1	57.9	41.4	35.1
f_{C3} , %	30.8	28.7	39.6	29.4
F.O.	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$

6.2. DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

La pérdida de actividad del catalizador se debe al deterioro de sus propiedades por la deposición de coque. Para evaluar este deterioro se han determinado las propiedades de la estructura porosa y la acidez, mediante la técnica de adsorción-desorción de N_2 y las medidas de acidez, las cuales se han descrito en los Apartados 2.2.1 y 2.2.5 respectivamente. Estas técnicas se han aplicado al catalizador usado en diferentes condiciones (temperatura y tiempo espacial) en los experimentos de 18 h descritos en el estudio paramétrico del Apartado 5.1.

6.2.1. *Propiedades físicas*

En la Figura 6.4a se comparan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 del catalizador desactivado en experimentos a diferentes temperaturas y para el tiempo espacial de $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_C^{-1}$. Se observa un bloqueo parcial de los micro y mesoporos, que se cuantifica en las medidas de la superficie específica BET de los catalizadores desactivados, las cuales se muestran en la Figura 6.4b para diferentes temperaturas y diferentes tiempos espaciales. Tanto el aumento de la temperatura como el del tiempo espacial tienen un notable efecto de atenuación de la disminución de la superficie específica BET, que es de $301 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el catalizador fresco (Tabla 3.3) y que disminuye a la mitad si la reacción se realiza por debajo de $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos resultados son acordes con los diferentes contenidos de coque (Tabla 6.1) y pueden relacionarse con la menor concentración de DME en el medio de reacción al aumentar estas variables, como consecuencia de la mayor conversión, y con la mayor concentración de H_2O en el medio, como factores atenuantes de la deposición de coque.

Como se ha comprobado en el Apartado 5.2, la dilución del DME en la alimentación tiene un efecto de atenuación de la actividad inicial y de la desactivación del catalizador. El efecto sobre la desactivación es diferente según el agente diluyente utilizado (He , metanol o H_2O), lo que puede explicarse en función de la incidencia que tiene esta dilución en la concentración de los oxigenados y de H_2O . Como se observa en la Figura 6.5, para unas determinadas condiciones de reacción ($375 \text{ }^\circ\text{C}$; $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_C^{-1}$), la dilución con hasta un 10 % en masa de H_2O supone una notable atenuación de la disminución de la superficie específica BET, que es de $243 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ frente a $177 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el catalizador desactivado en la transformación de DME puro (Figura 6.5b).

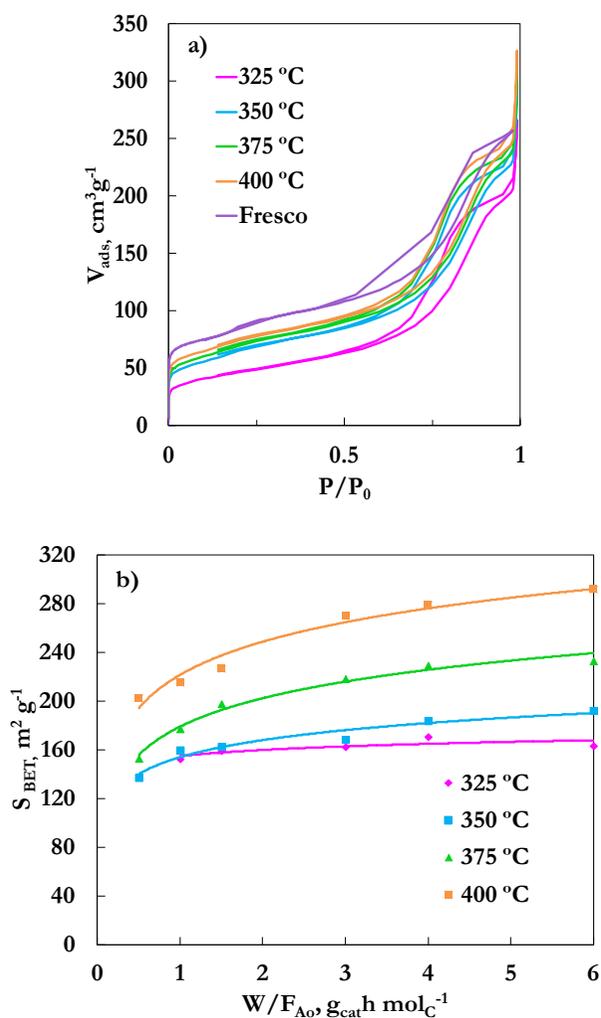


Figura 6.4. Efecto de la temperatura de reacción sobre las isothermas de adsorción-desorción de N_2 del catalizador utilizado, para un tiempo espacial de $1 \text{ g}_{cat} \text{ h mol}_C^{-1}$ (a) y de las condiciones de reacción (temperatura y tiempo espacial) sobre la superficie específica BET (b). Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; tiempo, 18 h.

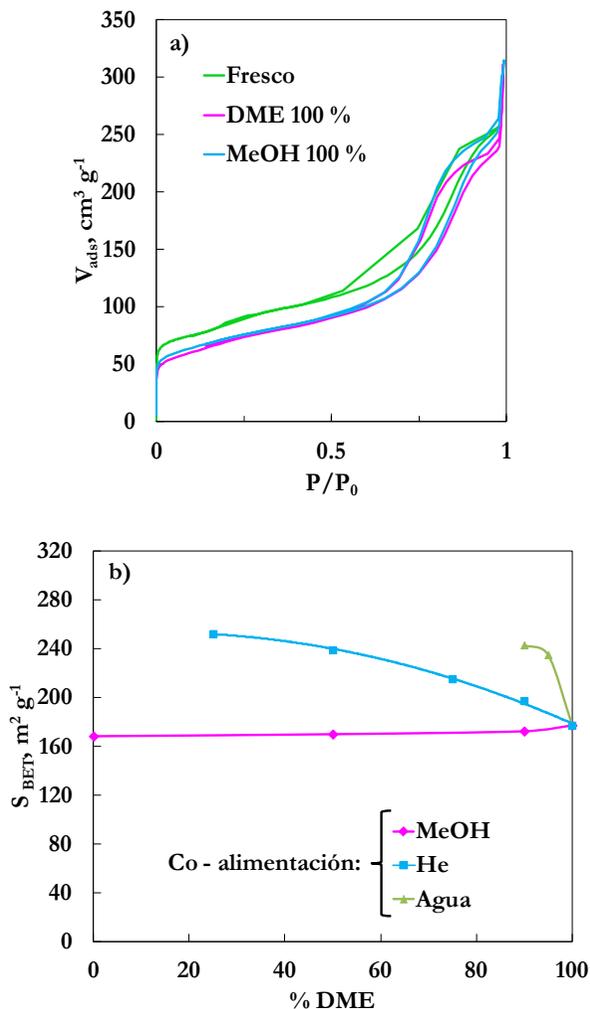


Figura 6. 5. Efecto de la dilución del DME en la alimentación, con diferentes agentes, sobre las isothermas de adsorción–desorción de N_2 (a) y la superficie específica BET (b) del catalizador utilizado. Condiciones de reacción: 375 °C; Alimentación, DME puro; tiempo espacial, 1 $g_{cat} h mol_c^{-1}$; tiempo, 18 h.

La dilución con He tiene un efecto menos favorable sobre la desactivación, lo que pone de manifiesto que el H_2O además de disminuir la concentración de oxigenados, controla el mecanismo de formación de coque. Por otro lado, la dilución con metanol tiene un pequeño efecto sobre la estructura porosa del catalizador usado (Figura 6.5a) y este efecto parece desfavorable, atendiendo a que

es mayor la disminución de la superficie específica. Este efecto parece indicar que una mayor capacidad del metanol para formar coque, que no es compensada por el mayor contenido de H₂O en el medio asociado a la co-alimentación de metanol. Estos resultados son acordes con los contenidos de coque (Tabla 6.2). La mayor capacidad del metanol para formar coque tendrá presumiblemente explicación en las diferencias en el mecanismo y el diferente papel de los iones metoxi (precursores del coque) en la formación de coque con DME y metanol como reactantes.

6.2.2. Acidez

Los resultados de TPD (Figura 6.6a) y de medida calorimétrica de la adsorción de t-BA (Figura 6.6b) indican, atendiendo a la explicación del Apartado 2.2.5 sobre estas técnicas, que la deposición de coque conlleva el bloqueo de los centros débilmente ácidos, medidos a elevada temperatura en la curva TPD (Figura 6.6a) y que se han atribuido en el Apartado 3.3 a la γ -Al₂O₃ en la matriz. Así mismo, se observa un ligero desplazamiento del pico mayoritario hacia mayor temperatura de craqueo de la t-BA al disminuir la temperatura de reacción y con ella aumentar el contenido de coque. Este efecto pone de manifiesto la disminución de la fuerza ácida media de los centros con la deposición de coque, y esta disminución es más importante al disminuir la temperatura de reacción. Este resultado se observa con mayor claridad en la Figura 6.6b. En ambas figuras se observa una disminución de la cantidad total de centros ácidos, mayor a menor temperatura, lo que a 325 °C conlleva una disminución de la acidez desde 0.33 hasta 0.21 mmol_{t-BA} g⁻¹.

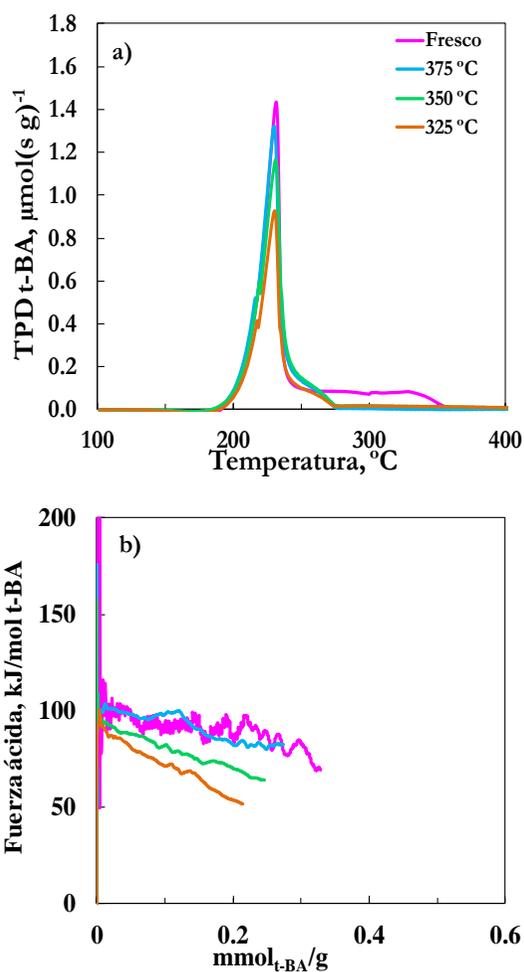


Figura 6. 6. Efecto de la temperatura de reacción sobre los TPD de t-BA (a) y la distribución de fuerza ácida (b) del catalizador utilizado. Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; tiempo espacial, $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo, 18 h.

6.3. COMPORTAMIENTO EN CICLOS DE REACCIÓN-REGENERACIÓN

La regenerabilidad del catalizador es una condición prácticamente necesaria en los procesos catalíticos, como el FCC y MTO, en los que la desactivación es rápida y tanto la viabilidad económica del proceso, como el diseño del reactor, exigen operar con alguna estrategia que implique la reutilización continuada del catalizador tras ser regenerado. Si bien la desactivación por coque es reversible, porque potencialmente el catalizador puede recuperar su comportamiento cinético tras la combustión del coque, esta recuperación exige un tratamiento de equilibrado previo (bien conocido en el FCC) en el que se eliminan aquellos centros activos que inevitablemente desaparecen en las etapas de reacción y regeneración. Obviamente, este tratamiento de equilibrado tiene la consecuencia desfavorable de disminuir la actividad del catalizador fresco.

Una de las cualidades de la zeolita HZSM-5 que ha condicionado su selección en el Capítulo 4, es su estabilidad hidrotérmica, la cual aumenta al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$, de forma que puede utilizarse a elevada temperatura y con H_2O en el medio de reacción, sin problemas de desaluminización. Para ello, la zeolita utilizada en la preparación del catalizador tiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ elevada (280) y el catalizador se ha calcinado a una temperatura elevada ($575\text{ }^\circ\text{C}$), que garantiza la eliminación de aquellos centros Brönsted fuertemente ácidos, que serán rápidamente desactivados (por deshidroxilación a Lewis a elevada temperatura y por desaluminización si hay H_2O en el medio) y por tanto difícilmente regenerables. Contribuye a la estabilidad hidrotérmica la preparación del catalizador con una estructura porosa jerarquizada, que además de facilitar la difusión del aire y mejorar la conductividad térmica en la partícula (importante en la reacción y en la regeneración, porque ambas son muy exotérmicas), minimiza la formación de puntos calientes en el interior de los canales de la zeolita al facilitar la ubicación del coque y su posterior combustión en la matriz. En estudios previos de la transformación de metanol, se ha comprobado que $575\text{ }^\circ\text{C}$ es una temperatura que garantiza el equilibrado del catalizador hasta temperaturas de reacción de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y contenidos de H_2O en el medio moderados (Benito y cols., 1996b; Gayubo y cols., 2003).

Los resultados de las Figuras 6.7-6.10 corresponden a experimentos de ciclos de reacción-regeneración realizados en diferentes condiciones de reacción y regeneración, pero teniendo en común que la desactivación es severa, para poner a prueba la regenerabilidad del catalizador.

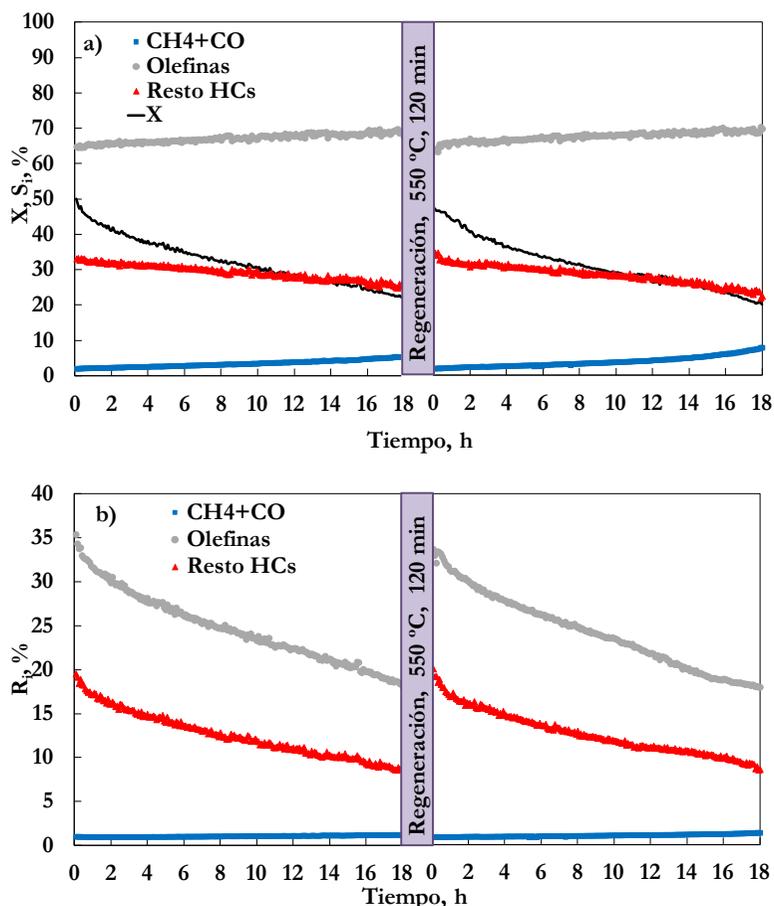


Figura 6. 7. Evolución con el tiempo de la conversión y selectividad (a) y rendimiento (b) de las fracciones de productos, en 2 etapas de reacción con regeneración entre ellas. Condiciones de reacción: 400 °C; 0.5 $g_{cat} h molc^{-1}$; DME puro. Condiciones de regeneración: 550 °C, 120 min.

En la Figura 6.7 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión de DME (alimentado puro) en 2 reacciones sucesivas realizadas a 400 °C y regenerando el catalizador *in situ* entre ambas, con una corriente de aire (30 ml min^{-1}), a 550 °C, durante 2 h. Esta temperatura se alcanza con una secuencia de 10 °C min^{-1} desde 300 °C hasta 550 °C y es habitual en la operación en ciclos de reacción-regeneración con catalizadores de zeolita HZSM-5 (Gayubo y cols., 2003; Aguayo y cols., 2012), que ya han sido equilibrados por calcinación a una temperatura superior (575 °C en este caso). El intervalo de estabilización se ha establecido desde 300 °C, para tener

un protocolo constante e independiente de la temperatura de reacción. Estas condiciones de reacción garantizan la combustión total del coque, lo que se ha comprobado mediante seguimiento cromatográfico de los gases de combustión.

Las Figuras 6.8-6.9 aportan resultados similares, obtenidos realizando las etapas de reacción a 375 °C y con dos valores diferentes del tiempo espacial, de 1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}^{-1}$ (Figura 6.8) y 3 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}^{-1}$ (Figura 6.9), realizando la etapa de regeneración en las mismas condiciones indicadas.

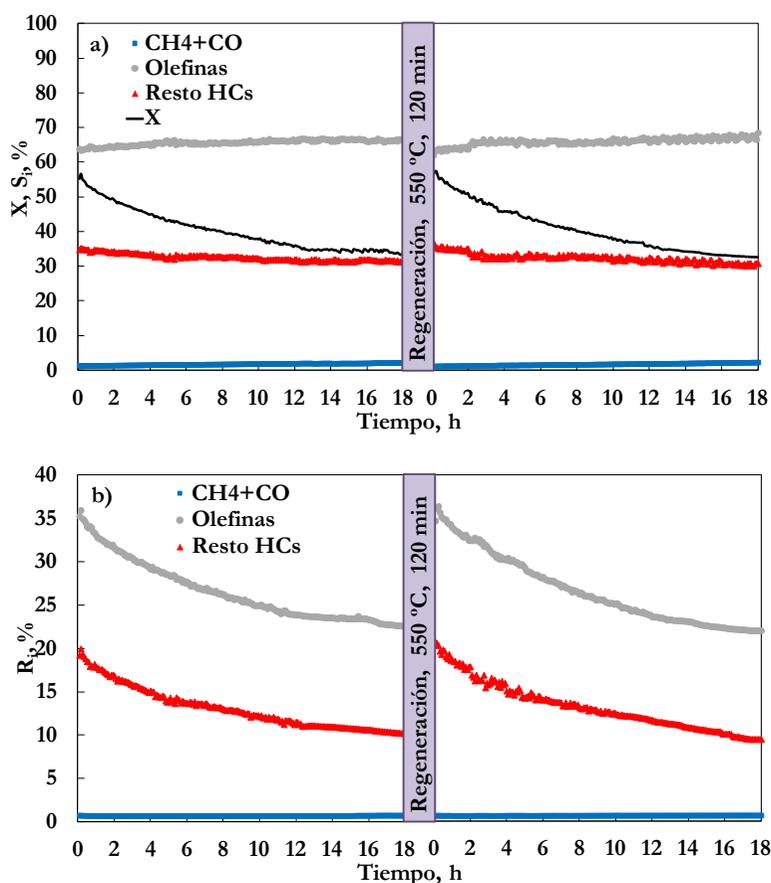


Figura 6.8. Evolución con el tiempo de la conversión y selectividad (a) y rendimiento (b) de las fracciones de productos, en 2 etapas de reacción con regeneración entre ellas. Condiciones de reacción: 375 °C; 1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}^{-1}$; DME puro. Condiciones de regeneración: 550 °C, 120 min.

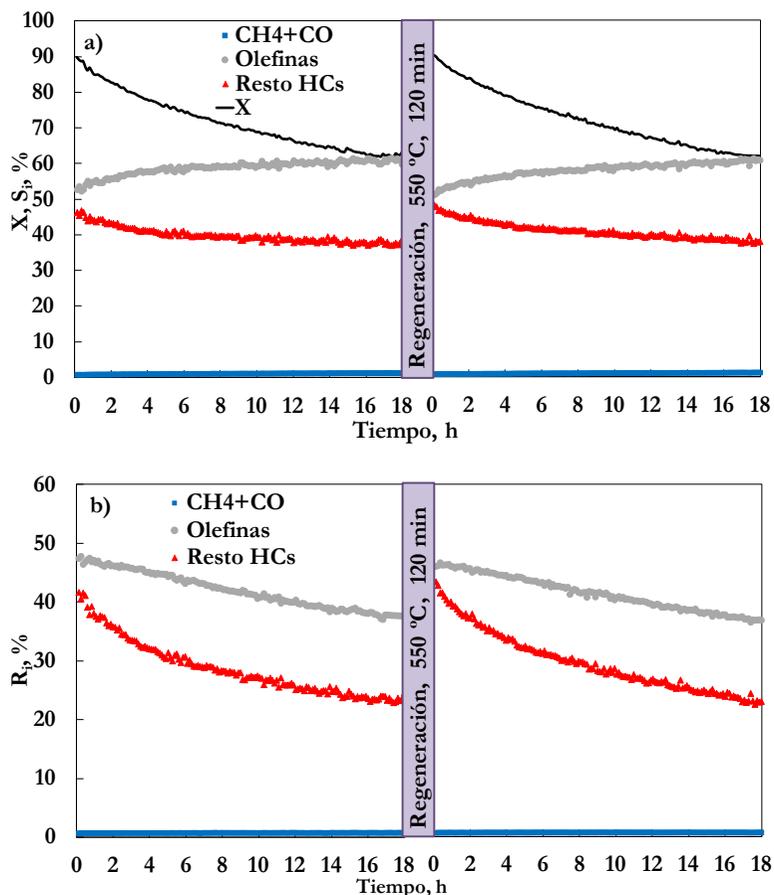


Figura 6. 9. Evolución con el tiempo de la conversión y selectividad (a) y rendimiento (b) de las fracciones de productos, en 2 etapas de reacción con regeneración entre ellas. Condiciones de reacción: 375 °C; 3 $g_{cat} h molc^{-1}$; DME puro. Condiciones de regeneración: 550 °C, 120 min.

Los resultados de las Figuras 6.7-6.10 ponen de manifiesto que tras la combustión del coque el catalizador recupera completamente su comportamiento cinético, que se reproduce en la segunda reacción. Aunque no se muestran los resultados de selectividad de los productos individuales, los resultados son igualmente reproducibles.

Además, se ha comprobado la fácil combustión del coque, porque el catalizador también recupera su comportamiento cinético si la combustión se realiza durante la secuencia de temperatura desde 300 hasta 550 °C (25 min), tal como se

muestra en la Figura 6.10. La evidencia de la combustión total del coque se tiene al no detectar CO_2 en los gases. Contribuyen a este resultado el pequeño contenido de coque y su estructura poco condensada.

Por consiguiente, queda comprobado que el catalizador CZ-280/boehmita es regenerable, recuperando su comportamiento cinético tras la combustión del coque.

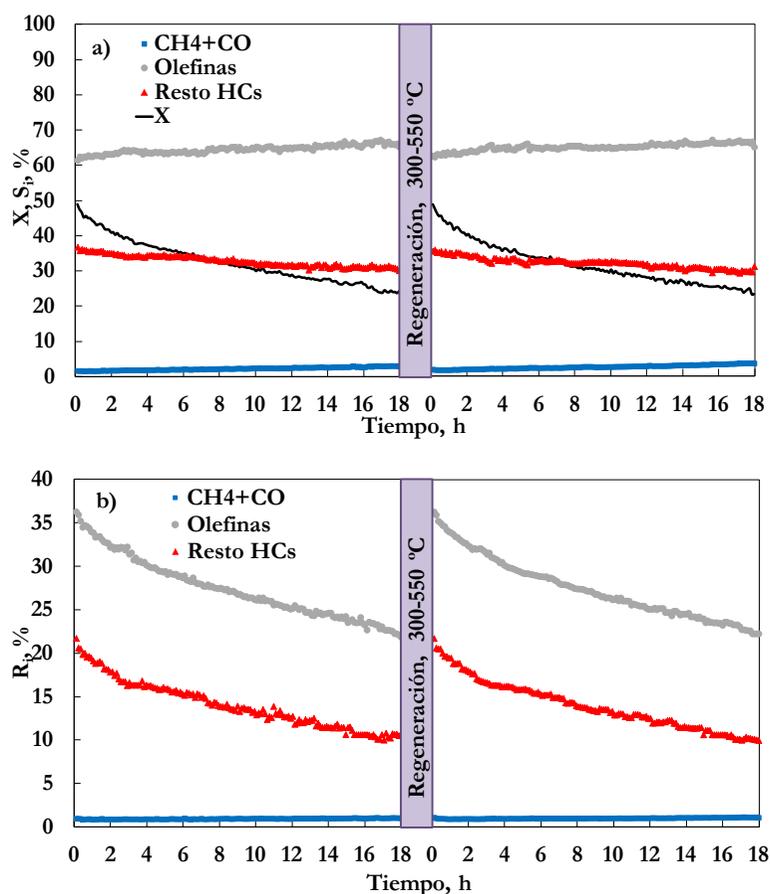
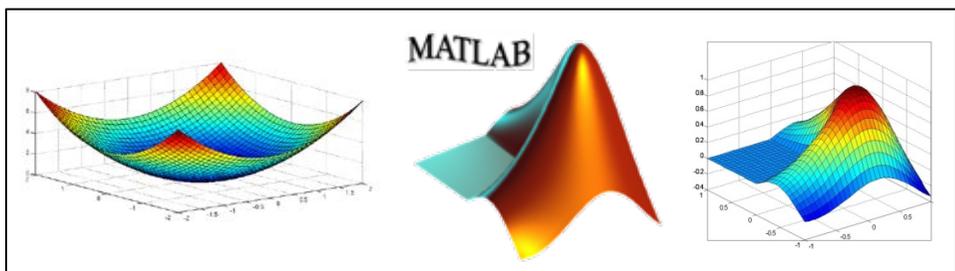


Figura 6.10. Evolución con el tiempo de la conversión y selectividad (a) y rendimiento (b) de las fracciones de productos, en dos etapas de reacción con regeneración entre ellas. Condiciones de reacción: 400 °C; $0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$, DME puro. Condiciones de regeneración: secuencia de 10 °C min^{-1} entre 300 y 550 °C.

MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DTO



7. MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DTO

En este Capítulo se ha establecido un modelo cinético para cuantificar el efecto de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo espacial, tiempo y composición de la alimentación) sobre la distribución de productos, en la transformación catalítica de DME (proceso DTO). Dado el elevado número de componentes, estos se han agrupado en fracciones (lumps), como es habitual en el modelado cinético de la transformación de metanol.

El estudio se ha realizado en dos etapas: 1) estableciendo un modelo cinético para ajustar los datos experimentales a tiempo cero, para lo cual resulta fundamental determinar el esquema de reacción; 2) incorporando en el modelo una ecuación cinética que cuantifique la evolución de la actividad del catalizador con el tiempo; considerando en ambos casos el efecto de la temperatura y de la concentración de componentes en el medio de reacción.

Con este objetivo, el capítulo se ha estructurado de la siguiente manera: en el Apartado 7.1 se ha determinado el modelo cinético a tiempo cero, a partir de los antecedentes bibliográficos del modelado cinético del proceso MTO, que se han tomado como referencia, dada la analogía del esquema cinético y porque se disponía de una amplia experiencia por trabajos previos del grupo. Posteriormente se han descrito la metodología de análisis de datos cinéticos, los modelos cinéticos alternativos propuestos para el proceso DTO a tiempo cero y el cálculo de los parámetros cinéticos correspondientes, discriminando el modelo de mejor ajuste, para terminar ilustrando la validez del modelo para cuantificar la distribución de productos. En el Apartado 7.2 se ha incorporado una ecuación cinética de desactivación, discriminada entre varias alternativas y cuya validez se ha comprobado integrándola en el modelo cinético completo, y utilizando éste en la simulación del proceso en un amplio intervalo de condiciones de operación.

7.1. MODELADO CINÉTICO A TIEMPO CERO

Debido a la escasez de antecedentes bibliográficos sobre el modelado cinético de la transformación catalítica de DME en olefinas ligeras, se han tomado como referencia los modelos cinéticos propuestos para el proceso de transformación catalítica de metanol (proceso MTO), atendiendo a que el esquema cinético es similar y que en la transformación de metanol, se considera que tanto este como el DME son los reactantes, porque al ser alimentado el metanol, tiene lugar a la entrada del reactor la formación del DME, mediante el equilibrio: $2\text{MeOH} \leftrightarrow \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$.

7.1.1. Antecedentes bibliográficos del proceso MTO

El modelado cinético de los procesos MTG y MTO ha merecido una considerable atención en la bibliografía, donde se han establecido modelos mecanísticos detallados (Mihail y cols., 1983; Park y Froment, 2001a,b) y modelos de agrupación de componentes (lumps), que resultan más adecuados para el diseño del reactor y para incorporar la ecuación cinética de desactivación. En las Tablas 7.1 y 7.2 se describen los modelos cinéticos con lumps más representativos, correspondientes a catalizadores de zeolita HZSM-5 y SAPO-n, respectivamente, y que se comentan a continuación.

Los modelos cinéticos de lumps del proceso MTO sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 son derivados del propuesto por la Mobil para la transformación de metanol en hidrocarburos (proceso MTG) con estos catalizadores y con la fracción gasolina como productos de mayor interés (Chang, 1980). Atendiendo a las condiciones del proceso MTG, estos primeros modelos del proceso MTO fueron propuestos para temperaturas inferiores a 400 °C y posteriormente se ampliaron para temperaturas superiores, recogiendo reacciones secundarias como las de craqueo de los hidrocarburos superiores.

El modelo pionero de Chang (1980), se fundamenta en un mecanismo de reacción con iones carbeno ($:\text{CH}_2$) como intermedios para la formación de olefinas, y en la consideración de reacciones posteriores de oligomerización, isomerización, alquilación y ciclación, cuyos mecanismos transcurren vía iones carbenio. Sedrán y cols. (1990) consideraron el interés de conocer la distribución de las olefinas ligeras por separado y para ello propusieron dos modelos alternativos en los que incluyeron etapas de interconversión de las olefinas (Tabla 7.1).

Tabla 7. 1. Esquemas cinéticos para los procesos MTG y MTO con catalizadores de zeolita HZSM-5.

Chang (1980)	Sedrán y cols. (1990)										
$A (\text{MeOH} + \text{DME}) \longrightarrow B (\text{:CH}_2)$ $A + B \longrightarrow O$ $O \longrightarrow \text{Pa} + \text{BTX}$ <p>O: olefinas ligeras; Pa: parafinas; BTX: compuestos aromáticos.</p>	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%; text-align: center;">Modelo 1</th> <th style="width: 50%; text-align: center;">Modelo 2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$A (\text{MeOH} + \text{DME}) \xrightarrow{3k_1} O$</td> <td>$A (\text{MeOH} + \text{DME}) \xrightarrow{3k_1} O$</td> </tr> <tr> <td>$O + E \xrightarrow{k_2} F$</td> <td>$O + E \xrightarrow{k_2} F$</td> </tr> <tr> <td>$O + P \xrightarrow{k_2} F$</td> <td>$O + P \xrightarrow{k_3} F$</td> </tr> <tr> <td>$O + B \xrightarrow{k_2} F$</td> <td>$O + B \xrightarrow{k_4} F$</td> </tr> </tbody> </table> <p>E: etileno; P: propileno; B: butenos; F: resto de productos.</p>	Modelo 1	Modelo 2	$A (\text{MeOH} + \text{DME}) \xrightarrow{3k_1} O$	$A (\text{MeOH} + \text{DME}) \xrightarrow{3k_1} O$	$O + E \xrightarrow{k_2} F$	$O + E \xrightarrow{k_2} F$	$O + P \xrightarrow{k_2} F$	$O + P \xrightarrow{k_3} F$	$O + B \xrightarrow{k_2} F$	$O + B \xrightarrow{k_4} F$
Modelo 1	Modelo 2										
$A (\text{MeOH} + \text{DME}) \xrightarrow{3k_1} O$	$A (\text{MeOH} + \text{DME}) \xrightarrow{3k_1} O$										
$O + E \xrightarrow{k_2} F$	$O + E \xrightarrow{k_2} F$										
$O + P \xrightarrow{k_2} F$	$O + P \xrightarrow{k_3} F$										
$O + B \xrightarrow{k_2} F$	$O + B \xrightarrow{k_4} F$										
Aguayo y cols. (1997)	Morán (2002)										
$A (\text{MeOH} + \text{DME}) \longrightarrow O$ $2O \longrightarrow G$ $A + O \longrightarrow G$ $O + G \longrightarrow G$ <p>G: fracción gasolina.</p>	$\text{MeOH} \longleftrightarrow \text{DME} + \text{W}$ $\text{MeOH} \longrightarrow O + \text{W}$ $\text{DME} \longrightarrow O + \text{W}$ $O \longrightarrow G$ $\text{MeOH} + O \longrightarrow G$ $\text{DME} + O \longrightarrow G$ $G + O \longrightarrow G$ <p>G: resto de los productos; W: agua.</p>										
Aguayo y cols. (2010)	Menges y Kraushaar – Czarnetzki (2012)										
$\text{MeOH} \longleftrightarrow \text{DME} + \text{W}$ $\text{MeOH} \longrightarrow O + \text{W}$ $\text{DME} \longrightarrow O + \text{W}$ $\text{MeOH}/\text{DME} \longrightarrow O + \text{W}$ $\text{MeOH} + O \longrightarrow O + \text{W} \longrightarrow B$ $\text{DME} + O \longrightarrow O + \text{W} \longrightarrow \text{Pa}$ $\text{B} + O \longrightarrow O + \text{W} \longrightarrow \text{Pa}$ $\text{P} + O \longrightarrow O + \text{W} \longrightarrow \text{Pa}$ $\text{MeOH} + O \longrightarrow G$ $\text{DME} + O \longrightarrow G$	<p>C5: pentenos; G: resto de los productos.</p>										

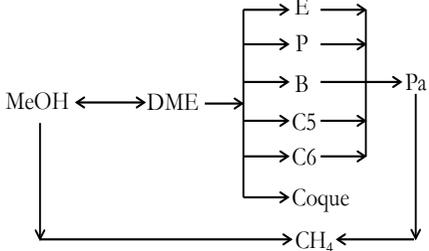
El esquema cinético propuesto por Aguayo y cols. (1997), tanto para cuantificar la fracción olefínica como la gasolina, está basado en el modelo propuesto por Chang (1980) y tiene como principal novedad que considera una etapa autocatalítica de reacción de los oxigenados con las olefinas ligeras, cuya necesidad ya fue apuntada por Chen y Reagan (1979) para cuantificar la formación de la fracción gasolina.

Posteriormente, Morán (2002) propuso un modelo cinético, derivado del de Aguayo y cols. (1997) en el que se consideran separadamente como reactantes el metanol y el DME, teniendo en cuenta su diferente reactividad, así como una etapa de craqueo de hidrocarburos pesados para formar olefinas. Este modelo resulta válido también por encima de 400 °C (Gayubo y cols., 2003). Debe destacarse la consideración de la formación de H₂O, cuyo efecto atenuante de las etapas de reacción es cuantificado por primera vez en el modelo cinético.

Entre los modelos enfocados al proceso MTO y aplicables a temperatura superior a 450 °C, Pisarenko y Pisarenko (2008) propusieron un complejo modelo con 25 etapas de reacción, considerando la co-alimentación de MeOH con DME. Aguayo y cols. (2010) plantearon un modelo cinético simplificado de 7 *lumps* (Tabla 7.1), en el que se considera un *lump* de parafinas ligeras por separado, como principal novedad respecto a los anteriormente planteados. Menges y Kraushaar-Czarnetzki (2012) consideraron la formación directa del etileno desde los oxigenados, con una cinética más lenta que la de formación del resto de las olefinas ($k_1 \ll k_2, k_3, k_4$) y comprobando la validez del modelo con resultados obtenidos en el intervalo 400-450 °C.

En la Tabla 7.2 se muestran algunos de los esquemas cinéticos de los propuestos en la bibliografía para el proceso MTO con catalizador de SAPO-34 (Gayubo y cols., 2000; Chen y cols., 2007; Najafabadi y cols., 2012, Sedighi y cols., 2014) y de SAPO-18 (Gayubo y cols., 2005b). Mientras el de Gayubo y cols. (2005b) considera las olefinas agrupadas en un *lump*, los de Chen y cols. (2007) y Najafabadi y cols. (2012) las consideran individualmente, y el último considera separadamente el metanol y el DME.

Tabla 7. 2. Esquemas cinéticos para el proceso MTO con catalizadores SAPO-n.

Chen y cols. (2007)	Gayubo y cols. (2005b)
 <p>MeOH \longleftrightarrow DME \longrightarrow E \longrightarrow Pa \longrightarrow P \longrightarrow Pa \longrightarrow B \longrightarrow Pa \longrightarrow C5 \longrightarrow Pa \longrightarrow C6 \longrightarrow Pa \longrightarrow Coque \longrightarrow Pa \longrightarrow CH₄ \longrightarrow MeOH</p>	$\text{MeOH} \longleftrightarrow \text{DME} + \text{W}$ $\text{A (MeOH + DME)} \longrightarrow \text{R}$ $\text{A} + \text{R} \longrightarrow \text{R}$ $\text{A} + \text{R} \longrightarrow \text{CH}_4$ $\text{A} + \text{R} \longrightarrow \text{O}$ <p>R: pool de hidrocarburos.</p>
Najafabadi y cols. (2012)	
$\text{MeOH} \longleftrightarrow \text{DME} + \text{W}$ $\text{DME} \longrightarrow \text{E} + \text{MeOH}$ $\text{MeOH} \longrightarrow \text{E} + \text{W}$ $\text{DME} + \text{E} \longrightarrow \text{P} + \text{MeOH}$ $\text{DME} + \text{P} \longrightarrow \text{B} + \text{MeOH}$ $\text{DME} + \text{B} \longrightarrow \text{C}_{5+} + \text{MeOH}$ $\text{MeOH} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ $\text{CO} + \text{W} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\text{MeOH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{W}$ $\text{E} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2$ <p>C2: etano.</p>	

7.1.2. Metodología de análisis de datos

Los fundamentos de la metodología y los programas de cálculo se han desarrollado en trabajos anteriores, para el modelado cinético de diferentes procesos catalíticos (Gayubo y cols., 2011; Mier y cols., 2011; Epelde y cols., 2014d) y son similares a los descritos con detalle por Toch y cols. (2015). La metodología es acorde con las condiciones del reactor utilizado para obtener los datos cinéticos, que es un reactor tubular de lecho fijo, tal y como se ha explicado en el Apartado 2.3. El flujo se ha considerado ideal, de pistón, sin gradientes radiales de concentración y el lecho catalítico isoterma, dado que las diferencias de temperatura en diferentes posiciones radiales y longitudinales son inferiores a 1 °C.

7.1.2.1. Ecuaciones de conservación de materia y velocidad de reacción

La ecuación de conservación de materia para cada componente o lump i , en estado estacionario (suponiendo despreciable el término de acumulación) y a tiempo cero (catalizador fresco) ($a=1$), es:

$$r_{i,0} = \frac{dY_i}{d(W/F_0)} \quad (7.1)$$

donde W es la masa de catalizador, en g, F_0 es el caudal molar de DME alimentado expresado en unidades de C contenidas por h, e Y_i es la concentración de cada lump i , referida a los componentes orgánicos del medio de reacción, en unidades de C contenidas.

La velocidad de reacción de cada lump i se calcula considerando cada una de las diferentes etapas de reacción en las que interviene:

$$r_i = \sum_j^j (v_i)_j (r_i)_j \quad (7.2)$$

donde $(v_i)_j$ es el coeficiente estequiométrico de cada componente i en la etapa j del esquema cinético, y $(r_i)_j$ es la velocidad de formación del lump i en la etapa j . Esta ecuación se ha formulado asumiendo las etapas de reacción como elementales y con las concentraciones de cada lump i expresadas como la presión parcial, p_i .

7.1.2.2. Cálculo de los parámetros cinéticos

El cálculo de los parámetros cinéticos para cada modelo cinético propuesto se ha llevado a cabo mediante ajuste, por regresión no lineal múltiple, de los resultados experimentales de concentración vs. tiempo espacial, a las ecuaciones cinéticas integradas. La optimización se ha realizado minimizando una función objetivo error, establecida como la suma ponderada de los cuadrados de los errores entre los valores de composición (fracción molar) experimentales y calculados:

$$F.O. = \sum_{i=1}^{n_1} \omega_i \phi_i = \sum_{i=1}^{n_1} \omega_i \sum_{j=1}^p R_j (Y_{i,j}^* - Y_{i,j})^2 \quad (7.3)$$

donde: ω_i es el factor de peso para cada lump del esquema cinético; ϕ_i es la suma de cuadrados residuales totales para cada lump (incluyendo el número de repeticiones de cada condición experimental, R_j); $Y_{i,j}^*$ es el valor experimental de la composición de cada lump i para la condición experimental j ; $Y_{i,j}$ es el valor correspondiente

calculado integrando el balance de materia para el *lump* i , ec. (7.1); n_i es el número de *lumps* del esquema cinético; y p es el número total de condiciones experimentales (con experimentos repetidos o no).

Los resultados experimentales se han obtenido en las siguientes condiciones:
 i) Alimentación DME puro: 325, 350, 375 y 400 °C; tiempo espacial, 0.2-6 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo de reacción, 18 h. ii) Alimentación DME/He: 375 °C; tiempo espacial, 1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo de reacción, 18 h. iii) Alimentación DME/MeOH: 350, 375 y 400 °C; tiempo espacial, 1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo de reacción, 18 h. iv) Alimentación DME/H₂O: 375 °C; tiempo espacial, 1 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$; tiempo de reacción, 18 h.

Por otro lado, debido a la existencia de un periodo de inducción, que dificulta y da poco sentido al análisis a tiempo cero, se han tomado como resultados para el catalizador fresco (tiempo de reacción cero), los correspondientes a 10 min, para los que se ha superado el máximo inicial de la conversión en todas las condiciones de reacción.

Los parámetros a optimizar son las constantes cinéticas de cada reacción j , relacionadas con la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k_j = A_{0j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (7.4)$$

Para disminuir la correlación existente entre el factor preexponencial y la energía de activación, se recurre a la reparametrización de esta ecuación (Agarwal y Brisk, 1985; Gayubo y cols., 2000, 2001, 2007), expresando la constante cinética en función del valor k_j^* , a una temperatura de referencia T^* (623 K) y de la temperatura:

$$k_j = k_j^* \exp\left[-\frac{E_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \quad (7.5)$$

De esta forma, los parámetros cinéticos a calcular son las constantes cinéticas a la temperatura de referencia, k_j^* , y sus correspondientes energías de activación, E_j .

En la regresión no lineal múltiple, la suma de cuadrados residuales de cada variable dependiente (concentración de un *lump* del esquema cinético) se multiplica por un factor de peso proporcional al inverso de la varianza, que viene dado por la siguiente expresión (Constantinides y Mostoufi, 1999):

$$w_i = \frac{1/\sigma_i^2}{\frac{1}{\sum_{j=1}^{n_v} n_j} \left[\sum_{j=1}^{n_v} \sum_{k=1}^{n_j} \frac{1}{\sigma_j^2} \right]} \quad (7.6)$$

donde σ_i^2 y σ_j^2 son las varianzas para cada distribución de resultados experimentales del *lump* i en la etapa de reacción j , n_j es el número de puntos experimentales disponibles para cada distribución, y n_v el número de variables dependientes a ajustar.

Cuando no se tiene repeticiones de datos experimentales y, por tanto, no se puede hacer una estimación inicial de las varianzas, para estimar los factores de peso se ha adoptado el criterio de que son inversamente proporcionales a la composición media de cada *lump* en el intervalo de condiciones de operación estudiado:

$$\omega_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^{n_{\text{exp}}} Y_i} \quad (7.7)$$

donde n_{exp} es el número de condiciones experimentales, incluyendo repeticiones.

7.1.2.3. Programas de cálculo

Para la integración de las ecuaciones cinéticas y para la regresión no lineal múltiple, se ha desarrollado un programa de cálculo desarrollado en MATLAB (Figura 7.1). El programa principal “*prin_cinetica*” lee los datos experimentales (temperatura, presión, moles alimentados, masa de catalizador, tiempo y composiciones de los *lumps* del 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 en un método de optimización que dada una función objetivo lleva a cabo una búsqueda en el espacio de soluciones de forma paralela, intentando encontrar aquella que maximice la función objetivo. La descripción del algoritmo es la siguiente (Coley, 2003; Ateka, 2014):

- 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.

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.

- 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, desarrollada en trabajos anteriores para la optimización de una función objetivo dada (Vivanco, 2004; Gamero, 2013; Ateka, 2014), 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. Estas tres subrutinas evalúan la función objetivo mediante una llamada a la función “*fun_err.DTO*” (en la que la función objetivo a minimizar es la ecuación 7.3).

A su vez, la función “*fun_err.DTO*” llama a la subrutina “*fun_int_gauss*”, para realizar el cálculo de las composiciones y actividad (igual a 1 en el caso del cálculo de

los parámetros cinéticos a tiempo cero) en las diferentes condiciones experimentales estudiadas. Esta subrutina integra el sistema de ecuaciones diferenciales definido en la subrutina “*der.DTO*”. Para realizar la integración se requiere evaluar las funciones polinómicas de grado dos respecto de las variables de integración en los diferentes segmentos del mallado, para lo cual se ha definido una subrutina de cálculo “*geospace*”, que permite una progresión geométrica con objeto de dar mayor peso a los puntos iniciales tanto del tiempo como del tiempo espacial.

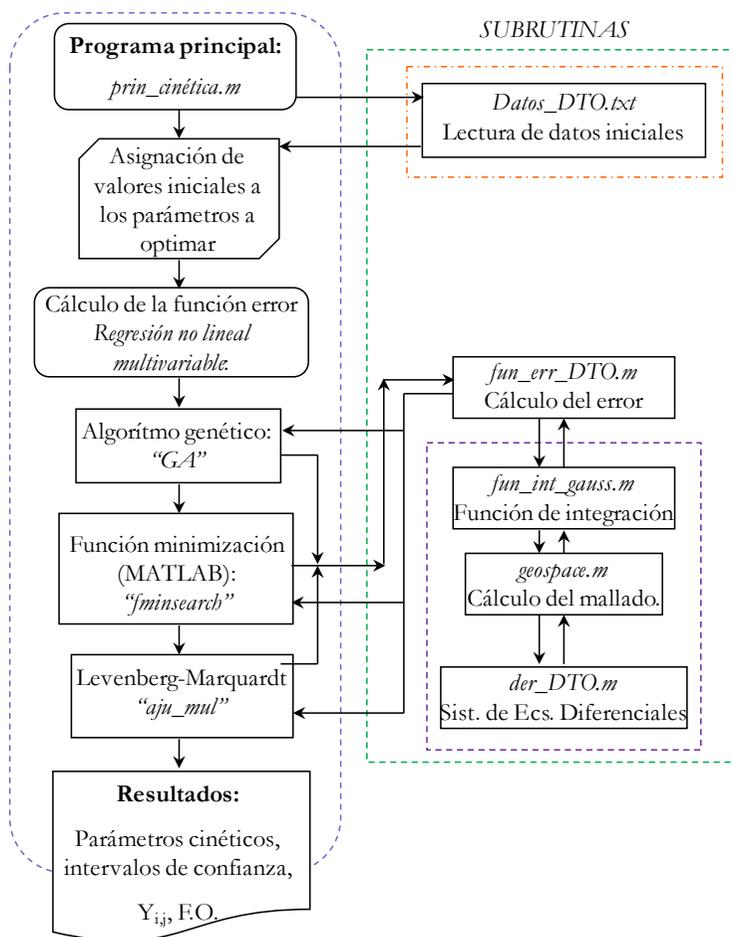


Figura 7. 1. Diagrama de bloques del programa de cálculo de los parámetros cinéticos.

El significado estadístico y la fiabilidad de los parámetros se pueden evaluar mediante la expresión de los intervalos de confianza para los q parámetros calculados vienen dados por la siguiente ecuación:

$$L_q = b_q \pm t_{\alpha/2}(n) \sqrt{\sigma^2 c_{qq}} \quad (7.8)$$

donde c_{qq} es el elemento de la matriz varianza – covarianza de q parámetros; b_q la estimación del parámetro q ; $t_{\alpha/2}$ el valor crítico del estadístico de Test de Student para un nivel de confianza α ; y σ^2 es la varianza de las respuestas.

7.1.2.4. Significación y discriminación de modelos

Con el objetivo de verificar la significación y discriminar de forma rigurosa los modelos propuestos, se ha llevado a cabo un análisis de varianzas. Para ello se han considerado dos propiedades de la suma de cuadrados residuales globales: la carencia de ajuste del modelo y la dispersión de los datos experimentales.

Para valorar la significación de un modelo se compara la relación de las varianzas de las dos propiedades, s_a^2/s_e^2 (s_a^2 , varianza de la carencia de ajuste y s_e^2 , varianza del error experimental). Esta relación sigue una distribución de tipo F de Fischer, con ν_a y ν_e grados de libertad. Si se cumple la hipótesis de que la curva calculada representa adecuadamente los datos experimentales, asumiendo que lo que el modelo no es capaz de explicar (falta de ajuste del modelo) es comparable al error experimental, se debe cumplir que la relación de varianzas sea menor que el valor crítico de la función de distribución de Fischer:

$$F_0 = \frac{s_a^2}{s_e^2} < F_{1-\alpha}(\nu_a, \nu_e) \quad (7.9)$$

Planteando a modo de hipótesis:

$$H_0: \quad s_a^2 = s_e^2$$

$$H_1: \quad s_a^2 > s_e^2$$

Si $F_0 > F_{1-\alpha}(\nu_a, \nu_e)$, se rechaza la hipótesis nula ($H_0: s_a^2 = s_e^2$), por lo que se concluye que la varianza debida a la falta de ajuste difiere demasiado de la varianza del error experimental, con lo que el modelo no representa adecuadamente los datos experimentales.

Si $F_0 < F_{1-\alpha}(\nu_a, \nu_e)$, se acepta la hipótesis nula ($H_0: s_a^2 = s_e^2$), por lo que se puede concluir que la varianza debida a la falta de ajuste es suficientemente parecida a la

varianza del error experimental, con lo que el modelo representa adecuadamente los datos experimentales.

El valor crítico de la función crítica de Fischer, $F_{1-\alpha}(v_a, v_e)$, es función de los grados de libertad para las varianzas comparadas (a, e) y del porcentaje de confianza con el que se desea establecer la comparación, 100 ($1-\alpha$). Este valor se calcula mediante las tablas de la función de distribución de Fischer o directamente mediante la función $f_{mv}(1-\alpha, v_a, v_e)$ de MATLAB, utilizando en esta tesis $\alpha=0.05$.

Las varianzas se calculan en función de los correspondientes valores de la suma de cuadrados de los errores (SEE) y de los grados de libertad (Tabla 7.3), según la siguiente ecuación:

$$s = \frac{SSE}{v} \quad (7.10)$$

Y se debe discernir entre la varianza de la carencia de ajuste de un modelo y del error experimental, según las ecuaciones recogidas en la Tabla 7.3, donde q es el número de parámetros a estimar.

Tabla 7. 3. Análisis de la varianza.

Fuente de la varianza	Suma de cuadrados de los errores, SSE	Grados de libertad	Varianza
Carencia de ajuste	$SSE_{\text{mod}} = SSE - SSE_{\text{exp}}$	$v_a = n_{\text{exp}} \cdot n_1 - q$	s_a^2
Error experimental	$SSE_{\text{exp}} = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^{R_i} (Y_{i,k}^* - \bar{Y}_{i,j})^2$	$v_e = \left[\left(\sum_{j=1}^p R_j \right) - p \right] \cdot n_1$	s_e^2
Total	$SSE = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_{\text{exp}}} (Y_{i,j}^* - Y_{i,j})^2$	$v = n_{\text{exp}} \cdot n_1 - q$	σ^2

Por otro lado, si hay más de un modelo que satisface el test de adecuación, se puede realizar una discriminación de modelos llevando a cabo el test F para comparar la diferencia de la suma de errores al cuadrado (diferencia de carencia de ajuste) de dos modelos, lo que permite determinar el modelo significativamente más adecuado (Elordi y cols., 2007; Kletting y cols., 2009; Epelde, 2013).

Para determinar si la consideración de modelos cinéticos más complejos supone realmente una mejora significativa respecto al más simple, se han comparado los diferentes modelos entre sí por pares. Así, para dos modelos dados, (i, j), cuyos

grados de libertad viene dados como (v_i, v_j) , siendo $s_i^2 > s_j^2$ con valores $SSE_i > SSE_j$, la mejora lograda con el ajuste del modelo j respecto al del modelo i será significativa si:

$$F_{i-j} = \frac{(SSE_i - SSE_j) / SSE_j}{(v_i - v_j) / v_j} > F_{1-\alpha}(v_i - v_j, v_j) \quad (7.11)$$

En caso contrario, la mejora no es significativa y, si se están comparando modelos de diferente número de parámetros, se considerará más adecuado el modelo de menor número de parámetros (modelo i).

Cuando lo que se comparan son dos modelos (i, j), cuyos grados de libertad vienen dados como (v_i, v_j) , siendo $v_i = v_j$, y con valores de $s_i^2 > s_j^2$, la mejora lograda con el ajuste del modelo j respecto al del modelo i será significativa si:

$$F_{i-j} = \frac{SSE_i / v_i}{SSE_j / v_j} = \frac{s_i^2}{s_j^2} > F_{1-\alpha}(v_i, v_j) \quad (7.12)$$

En caso contrario, no se puede afirmar que alguno de los dos modelos sea significativamente mejor que el otro, por lo que se considera más adecuado el de menor s^2 .

7.1.3. Modelos cinéticos propuestos

De entre los diferentes esquemas cinéticos de reacción propuestos en la bibliografía y comentados en el Apartado 7.1.1, se ha tomado como referencia (modelo Base) el esquema de la Tabla 7.4, que está basado en el propuesto por Moran (2002) para la transformación de metanol sobre catalizador de zeolita HZSM-5 (Tabla 7.1). Es un esquema sencillo que considera separadamente la transformación de DME y metanol y las etapas fundamentales que caben esperar en la transformación de DME.

Como una mejora del modelo propuesto por Moran (2002), este modelo considera por separado los lumps de compuestos aromáticos (BTX), alifáticos pesados (C_{5+}) y parafinas ligeras (Pa). Las etapas de reacción son:

- El equilibrio entre el DME (D) y el MeOH (M), cuya constante de equilibrio (K) sigue la siguiente relación con la temperatura (Aguayo y cols., 2007):

$$K = \exp \left[-9.76 + 3200 \frac{1}{T} + 1.07 \log(T) - 0.66 \cdot 10^{-3} T + 0.49 \cdot 10^{-7} T^2 + 6500 \frac{1}{T^2} \right] \quad (7.13)$$

- La formación de olefinas (O, suma de etileno, E, propileno, P, y butenos, B), como compuesto intermedio, a partir de los oxigenados. Se establece considerando la diferente reactividad del DME y del MeOH, para lo que se establece un factor (f_1), entre las constantes.
- La formación de alifáticos pesados (C_{5+}) a partir de las olefinas ligeras; y a partir de la reacción entre las olefinas y los oxigenados.
- La formación de parafinas ligeras (Pa) y compuestos aromáticos (BTX) a partir de las olefinas ligeras y de los compuestos pesados.
- La formación de CH_4 y CO, por descomposición del DME.

Tabla 7. 4. Etapas y ecuaciones cinéticas correspondientes al Modelo Base.

Etapas cinéticas	Ecuaciones cinéticas
$D+W \xrightleftharpoons[k_1']{k_1} 2M$	$(r_D)_0 = \{-k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_D(k_2 + k_4 p_O + k_7)\} \theta \quad (7.14)$
$D \xrightarrow{k_2} O+W$ $M \xrightarrow{f_1} O+W$	$(r_M)_0 = \{k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - f_1 p_M(k_2 + k_4 p_O)\} \theta \quad (7.15)$
$O+W \xrightarrow{k_3} C_{5+} \xrightarrow{k_6} Pa+BTX$	$(r_O)_0 = \{k_2(p_D + f_1 p_M) - p_O[k_3 + k_4(p_D + f_1 p_M) - k_5]\} \theta \quad (7.16)$
$O+W \xrightarrow{k_5} Pa+BTX$	$(r_{5+})_0 = \{p_O[k_3 + k_4(p_D + f_1 p_M)] - k_6 p_{5+}\} \theta \quad (7.17)$
$O+D \xrightarrow{k_4} C_{5+}+W$	$(r_{Pa})_0 = (k_5 p_O + k_6 p_{5+}) \theta \quad (7.18)$
$O+M \xrightarrow{f_1} C_{5+}+W$	$(r_{BTX})_0 = (k_5 p_O + k_6 p_{5+}) \theta \quad (7.19)$
$D \xrightarrow{k_7} CH_4+CO+W$	$(r_{CH_4})_0 = k_7 p_D \theta \quad (7.20)$
	$(r_{CO})_0 = k_7 p_D \theta \quad (7.21)$

Las ecuaciones cinéticas de todas las etapas se han formulado con un exponente de las concentraciones que las considera como elementales, pero además considerando un término, θ , que cuantifica la resistencia a la adsorción en los centros ácidos de metanol y agua:

$$\theta = \frac{1}{1 + K_a (p_M + p_W)} \quad (7.22)$$

donde K_a es una constante que cuantifica la capacidad de adsorción de metanol y H_2O , cuyas presiones parciales en el medio son p_M y p_W , respectivamente.

Tomado como referencia el ajuste a este modelo, para mejorarlo se han considerado 7 modelos diferentes (Figura 7.2) con diferentes consideraciones que van aumentando el número de etapas del esquema cinético. En la Tabla 7.5 se muestran las etapas y ecuaciones cinéticas de uno de los modelos (*Modelo 6*) que como se explica a continuación es el de mejor ajuste. Los otros modelos se han descrito en el Apéndice A (Tabla A.1).

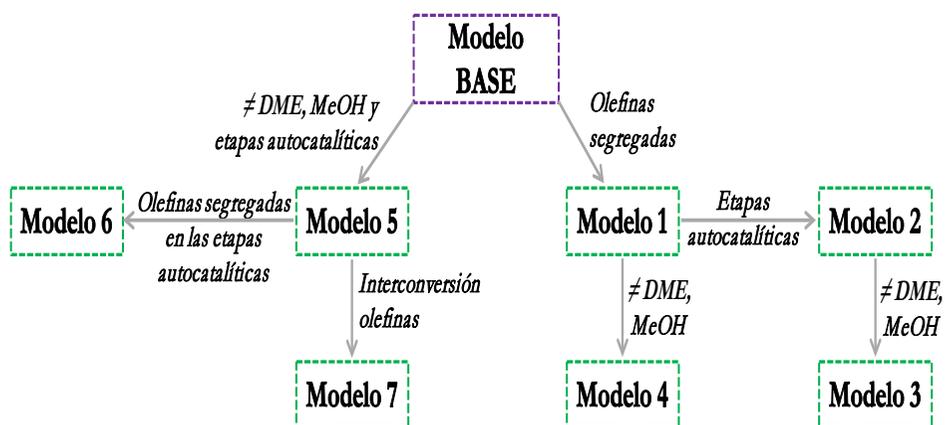


Figura 7. 2. Esquema de los modelos cinéticos propuestos.

El *Modelo 1* considera cada una de las olefinas ligeras por separado cuantificando sus constantes cinéticas mediante una serie de factores (f_2 , f_3 , f_4 y f_5), los cuales relacionan las constantes cinéticas de formación (f_2 , f_3) y de desaparición (f_4 , f_5) con las constantes correspondientes al propileno. Por otro lado, las ecuaciones de formación de cada componente están establecidas considerando la misma energía de activación para las etapas que han sido agrupadas en el esquema cinético.

El *Modelo 2*, que es una modificación del *Modelo 1*, considera las etapas autocatalíticas de formación de olefinas ligeras.

Los *Modelos 3 y 4* son modificaciones de los *Modelos 2 y 1* respectivamente, y cuantifican la diferente reactividad del metanol y el DME mediante dos constantes cinéticas diferenciadas.

El *Modelo 5* considera respecto al *Modelo 3* a las olefinas como una agrupación y no por separado en todas las etapas en las que intervienen.

El *Modelo 6* se diferencia del *Modelo 5* en que considera las olefinas separadamente para las etapas autocatalíticas.

El *Modelo 7* incorpora en el *Modelo 5* las etapas de interconversión de olefinas ligeras propuestas por Epelde (2013) y Epelde y cols. (2014d), al estudiar la intensificación de propileno desde etileno y butenos.

Tabla 7. 5. Etapas y ecuaciones cinéticas correspondientes al *Modelo 6*.

	Etapas cinéticas	Ecuaciones cinéticas
Modelo 6	$D+W \xrightleftharpoons[k_{1'}]{k_1} 2M$	
	$D \xrightarrow{k_2} \begin{cases} E+W \\ P+W \\ B+W \end{cases}$	$(r_D)_0 = \{-k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_D(k_2+k_4 p_E+k_5 p_P+k_6 p_B+k_{13})\}\theta$ (7.23)
	$M \xrightarrow{k_3} \begin{cases} E+W \\ P+W \\ B+W \end{cases}$	$(r_M)_0 = \{k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_M[k_3+k_7 p_E+k_8 p_P+k_9 p_B]\}\theta$ (7.24)
	$E+D \xrightarrow{k_4} E+W$	$(r_E)_0 = \{k_2 p_D+k_3 p_M+p_E[k_4 p_D+k_7 p_M-f_1(k_{10}+k_{12})]\}\theta$ (7.25)
	$P+D \xrightarrow{k_5} P+W$	
	$B+D \xrightarrow{k_6} B+W$	
	$E+M \xrightarrow{k_7} E+W$	$(r_P)_0 = [k_2 p_D+k_3 p_M+p_P(k_5 p_D+k_8 p_M-k_{10}-k_{12})]\theta$ (7.26)
	$P+M \xrightarrow{k_8} P+W$	$(r_B)_0 = \{k_2 p_D+k_3 p_M+p_B[k_6 p_D+k_9 p_M-f_2(k_{10}+k_{12})]\}\theta$ (7.27)
	$B+M \xrightarrow{k_9} B+W$	
	$E \xrightarrow{f_1} \begin{cases} P \\ B \end{cases} \xrightarrow{k_{10}} C_{5+}+W$	$(r_{5+})_0 = [k_{10}(p_E f_1+p_P+p_B f_2)-k_{11} p_{5+}]\theta$ (7.28)
	$B \xrightarrow{f_2} \begin{cases} P \\ E \end{cases} \xrightarrow{k_{11}} Pa+BTX$	$(r_{Pa})_0 = [k_{11} p_{5+}+k_{12}(p_E f_1+p_P+p_B f_2)]\theta$ (7.29)
	$E \xrightarrow{f_1} \begin{cases} P \\ B \end{cases} \xrightarrow{k_{12}} Pa+BTX$	$(r_{BTX})_0 = [k_{11} p_{5+}+k_{12}(p_E f_1+p_P+p_B f_2)]\theta$ (7.30)
	$P \xrightarrow{f_1} \begin{cases} E \\ B \end{cases} \xrightarrow{k_{12}} Pa+BTX$	$(r_{CH_4})_0 = k_{13} p_D \theta$ (7.31)
$B \xrightarrow{f_2} \begin{cases} E \\ P \end{cases} \xrightarrow{k_{12}} Pa+BTX$	$(r_{CO})_0 = k_{13} p_D \theta$ (7.32)	
$D \xrightarrow{k_{13}} CH_4+CO+W$		

7.1.4. Parámetros cinéticos y discriminación de modelos

En la Tabla 7.6 (para el Modelo 6) y en la Tabla A.2 (Apéndice A) se han relacionado los parámetros cinéticos (constantes cinéticas a la temperatura de

referencia de 350 °C, energías de activación y factores, f) correspondientes al mejor ajuste para cada modelo propuesto. De igual forma, en estas tablas se muestran los valores correspondientes a la función objetivo error (ec. (7.3)).

Tabla 7. 6. Parámetros cinéticos y de ajuste del *Modelos 6*.

k_1^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-2}$	$7.88 \cdot 10^1$	± 5.01
k_2^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-1}$	$4.99 \cdot 10^{-2}$	$\pm 6.46 \cdot 10^{-4}$
k_3^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-1}$	$2.42 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1.47 \cdot 10^{-4}$
k_4^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-2}$	$2.48 \cdot 10^{-1}$	$\pm 3.39 \cdot 10^{-2}$
k_5^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-2}$	2.54	$\pm 3.61 \cdot 10^{-3}$
k_6^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-2}$	$1.44 \cdot 10^{-1}$	$\pm 8.82 \cdot 10^{-2}$
k_7^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-2}$	$3.02 \cdot 10^1$	$\pm 4.81 \cdot 10^{-1}$
k_8^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-2}$	2.63	$\pm 8.49 \cdot 10^{-2}$
k_9^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-2}$	$4.24 \cdot 10^{-1}$	$\pm 1.14 \cdot 10^{-1}$
k_{10}^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-1}$	1.03	$\pm 7.03 \cdot 10^{-3}$
k_{11}^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-1}$	$1.16 \cdot 10^{-2}$	$\pm 2.54 \cdot 10^{-2}$
k_{12}^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-1}$	$3.10 \cdot 10^{-1}$	$\pm 1.95 \cdot 10^{-3}$
k_{13}^*	$\text{mol}_C \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-1}$	$5.63 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1.10 \cdot 10^{-4}$
K_a^*	atm^{-1}	$1.27 \cdot 10^1$	$\pm 1.22 \cdot 10^{-1}$
E_1	kJmol^{-1}	$1.19 \cdot 10^1$	$\pm 7.08 \cdot 10^{-1}$
E_2	kJmol^{-1}	$4.15 \cdot 10^1$	$\pm 2.67 \cdot 10^{-1}$
E_3	kJmol^{-1}	$3.38 \cdot 10^1$	$\pm 2.32 \cdot 10^{-1}$
E_4	kJmol^{-1}	$1.72 \cdot 10^1$	$\pm 1.91 \cdot 10^{-1}$
E_5	kJmol^{-1}	$2.57 \cdot 10^1$	$\pm 3.20 \cdot 10^{-1}$
E_6	kJmol^{-1}	9.77	$\pm 7.08 \cdot 10^{-1}$
E_7	kJmol^{-1}	$1.63 \cdot 10^1$	$\pm 1.06 \cdot 10^{-1}$
E_8	kJmol^{-1}	$1.69 \cdot 10^1$	$\pm 3.38 \cdot 10^{-1}$
E_9	kJmol^{-1}	$6.90 \cdot 10^1$	$\pm 3.12 \cdot 10^{-1}$
E_{10}	kJmol^{-1}	$2.12 \cdot 10^1$	$\pm 6.48 \cdot 10^{-2}$
E_{11}	kJmol^{-1}	$6.01 \cdot 10^{-1}$	$\pm 1.35 \cdot 10^{-1}$
E_{12}	kJmol^{-1}	$2.05 \cdot 10^1$	$\pm 1.20 \cdot 10^{-1}$
E_{13}	kJmol^{-1}	$3.37 \cdot 10^1$	$\pm 3.61 \cdot 10^{-1}$
ΔH_a	kJmol^{-1}	$1.98 \cdot 10^{-1}$	$\pm 5.48 \cdot 10^{-2}$
f_1		1.78	$\pm 2.21 \cdot 10^{-2}$
f_2		$6.92 \cdot 10^{-1}$	$\pm 1.89 \cdot 10^{-2}$
F.O.		$4.67 \cdot 10^{-2}$	

Las Figuras A.1-A.3 (Apéndice A) permiten realizar una comparación cualitativa de los modelos, valorando el ajuste de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo espacial de la concentración de cada lump a tiempo cero. Estos resultados corresponden a 375 °C, y sirven como ejemplo del ajuste en el intervalo 300-400 °C.

Para una comparación cuantitativa del ajuste de los modelos, en la Tabla 7.7 se muestran los resultados del análisis de varianzas; y en la Tabla 7.8 se muestran los valores de las relaciones de las varianzas, así como el valor de la función crítica en cada comparación.

Tabla 7.7. Parámetros para el análisis de varianzas de los modelos propuestos.

	Modelos							
	Base	1	2	3	4	5	6	7
p	39	39	39	39	39	39	39	39
n _i	10	10	10	10	10	10	10	10
q	17	21	23	28	24	22	30	33
v _i	373	369	367	362	366	368	360	357
SSE _{mod}	1.21·10 ⁻¹	6.95·10 ⁻²	6.66·10 ⁻²	6.46·10 ⁻²	7.02·10 ⁻²	5.96·10 ⁻²	4.67·10 ⁻²	1.07·10 ⁻¹
s _i ² (10 ⁴)	3.23	1.88	1.82	1.78	1.92	1.62	1.29	2.99

Tabla 7.8. Comparación de los modelos. Relación de varianzas, función crítica y modelo seleccionado.

	Comparación del modelo i respecto del j (s _i ² >s _j ²)						
	1-Base	2-1	3-2	4-3	5-4	6-5	7-6
s _i ² /s _j ²	67.74	7.89	2.26	7.89	32.54	12.57	*
F _{1-α} (v _i - v _j , v _i)	2.40	3.02	2.24	2.40	2.40	1.96	2.63
Modelo seleccionado	1	2	3	4	5	6	6

Atendiendo a los resultados de la Tabla 7.8, no ha sido necesaria la comparación del Test de Fischer, ya que se ha obtenido un mayor error con un mayor número de parámetros a estimar, por lo que se da por hecho que el modelo con menor error (*Modelo 6*) da un mejor ajuste.

Una vez determinado el *Modelo 6* como el de mejor ajuste a los resultados experimentales, con el fin de determinar su significación, se ha calculado la varianza del error experimental a partir de ensayos repetidos (2-3 para cada condición

experimental). En la Tabla 7.9 se muestran la suma de cuadrados de los errores, los grados de libertad y la varianza del error experimental.

Tabla 7. 9. Suma de cuadrados residuales, grados de libertad y varianza del error experimental para el *Modelo 6*.

$SSE_{\text{exp}} = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^{R_i} \left(Y_{i,k}^* - \bar{Y}_{i,j}^* \right)^2$	$9.17 \cdot 10^{-2}$
$v_e = \left[\left(\sum_{j=1}^p R_j \right) - p \right] \cdot n_1$	140
s_e^2	$6.55 \cdot 10^{-4}$

Las varianzas correspondientes a la carencia de ajuste del modelo cinético, junto con los parámetros necesarios para su cálculo (suma de cuadrados residuales y grados de libertad), el cociente de varianzas y el valor crítico F de Fischer, se han relacionado en la Tabla 7.10.

Tabla 7. 10. Análisis de varianzas y test de significación del *Modelo 6*.

p	39
n_1	10
q	30
$v_a = p \cdot n_1 - q$	360
$SSE = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_{\text{exp}}} \left(Y_{i,j}^* - Y_{i,j} \right)^2$	$4.67 \cdot 10^{-2}$
s_a^2	$1.29 \cdot 10^{-4}$
s_a^2 / s_e^2	$1.98 \cdot 10^{-1}$
$F_{1-\alpha}(v_a, v_e)$	1.27
Test de significación	Se acepta

Los resultados ponen de manifiesto que el *Modelo 6* satisface el test de significación requerido, ya que el error asociado a la carencia de ajuste es comparable al error experimental. Al analizar los valores de los parámetros cinéticos de este modelo (Tabla 7.6), destaca que la comparación de la constantes cinéticas de

las etapas de obtención de olefinas desde metanol y DME, permite apreciar que la constante cinética a la temperatura de referencia de la transformación de DME ($4.99 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_C \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) es aproximadamente 20 veces la de transformación de metanol ($2.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_C \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1}$). Este resultado ratifica el obtenido por Gayubo y cols. (2003) alimentando metanol, que soportaron la mayor reactividad del DME por la comprobación experimental de que el contenido de DME en el medio de reacción era en todo el intervalo de condiciones inferior al correspondiente al equilibrio termodinámico con el metanol. También es coherente con las diferencias propuestas en la bibliografía para los mecanismos de reacción de los dos oxigenados (Yamazaki y cols., 2012), que atribuyen al DME la capacidad de reaccionar con estos grupos metoxi, para dar propileno, como una ruta directa y en paralelo con las del *pool* de hidrocarburos, que parece eficaz para activar estas, aumentando la constante cinética aparente de formación de olefinas ligeras.

Sin embargo, la mayor energía de activación de la transformación de DME (41.5 kJ mol^{-1}) que la del metanol (33.8 kJ mol^{-1}) parecer indicar que hay factores que condicionan la reactividad del DME a pesar de su mayor afinidad protónica respecto al metanol a baja temperatura (Forester y Howe, 1987).

7.1.5. Validez del modelo propuesto

Para ilustrar la validez del modelo cinético (*Modelo 6*) para la simulación de la distribución de componentes en el medio de reacción a tiempo cero, en las Figuras 7.3–7.6 se comparan los resultados experimentales (puntos) y calculados con las ecuaciones y constantes cinéticas del modelo (líneas), de la evolución con el tiempo espacial de la concentración de los diferentes lumps a diferentes temperaturas de reacción, 325 °C (Figura 7.3), 350 °C (Figura 7.4), 375 °C (Figura 7.5) y 400 °C (Figura 7.6). Las gráficas a corresponden a los componentes mayoritarios y las b a los minoritarios. Se observa que el ajuste es razonablemente bueno en todas las condiciones estudiadas, correspondientes a la transformación de DME puro.

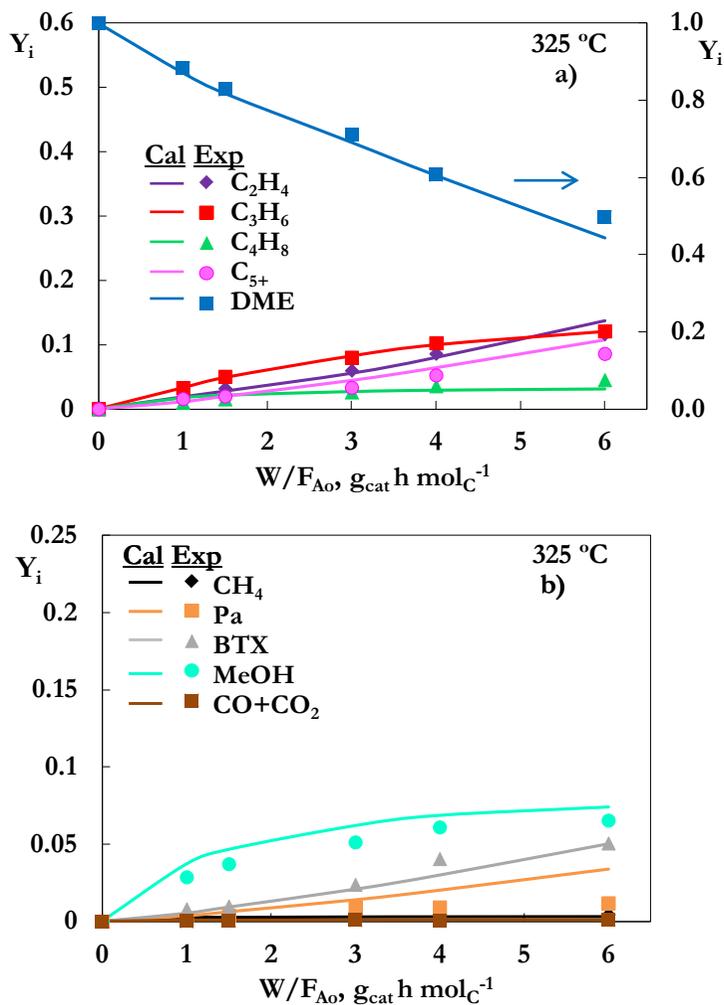


Figura 7.3. Análisis del ajuste del *Modelo 6*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo espacial de la concentración de los lumps de compuestos mayoritarios (a) y minoritarios (b). Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; 325 °C.

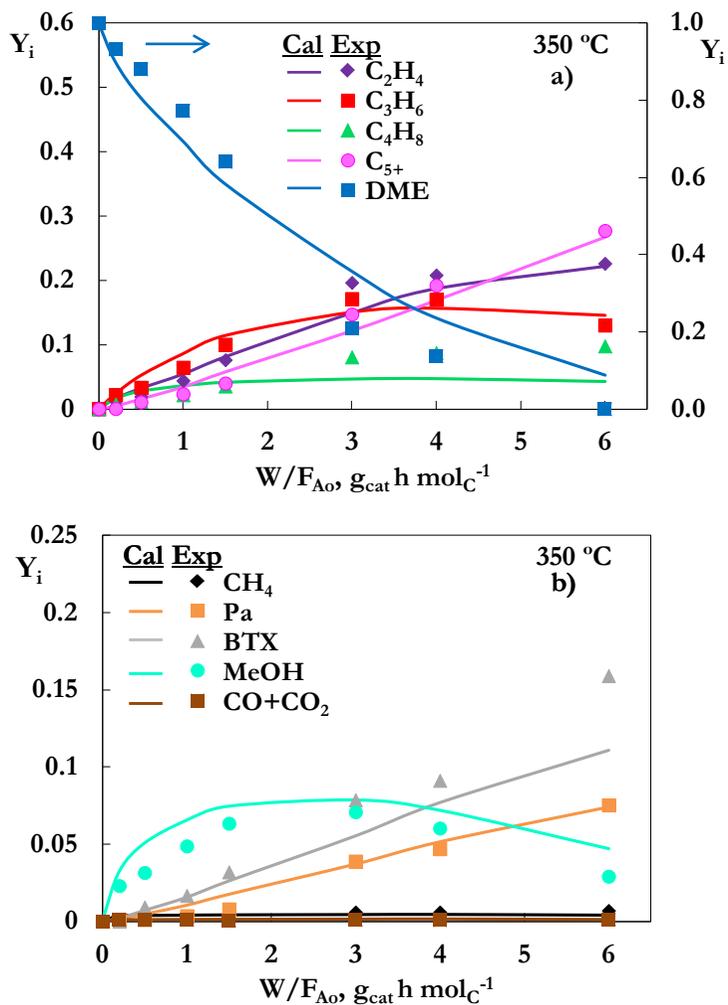


Figura 7.4. Análisis del ajuste del *Modelo 6*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo espacial de la concentración de los lumps de compuestos mayoritarios (a) y minoritarios (b). Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; 350 °C.

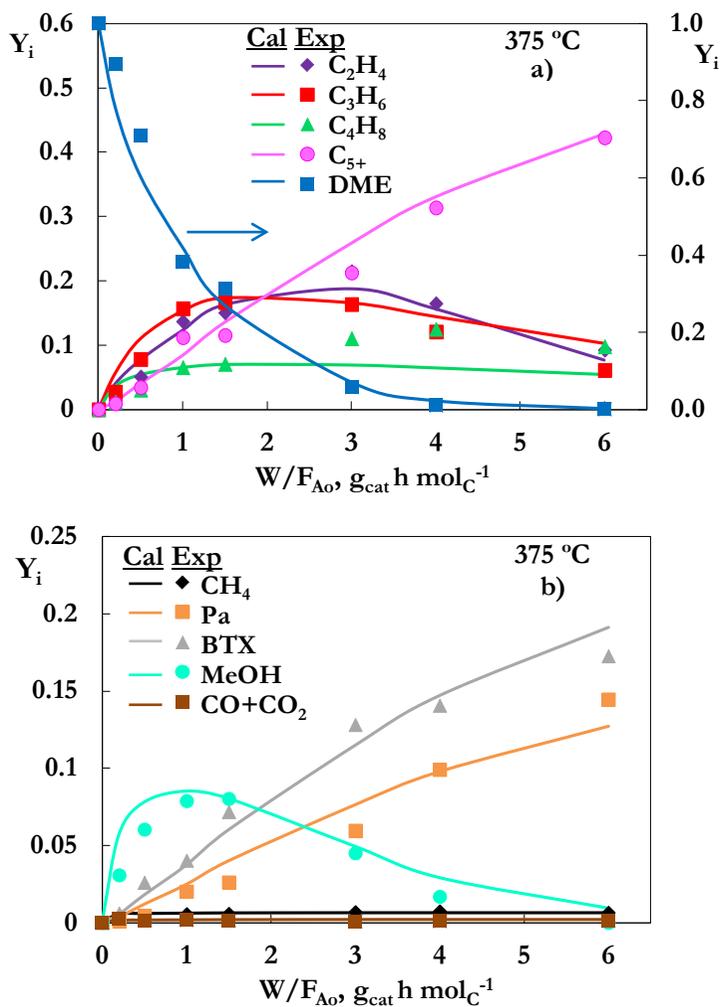


Figura 7.5. Análisis del ajuste del *Modelo 6*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo espacial de la concentración de los lumps de compuestos mayoritarios (a) y minoritarios (b). Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; 375 °C.

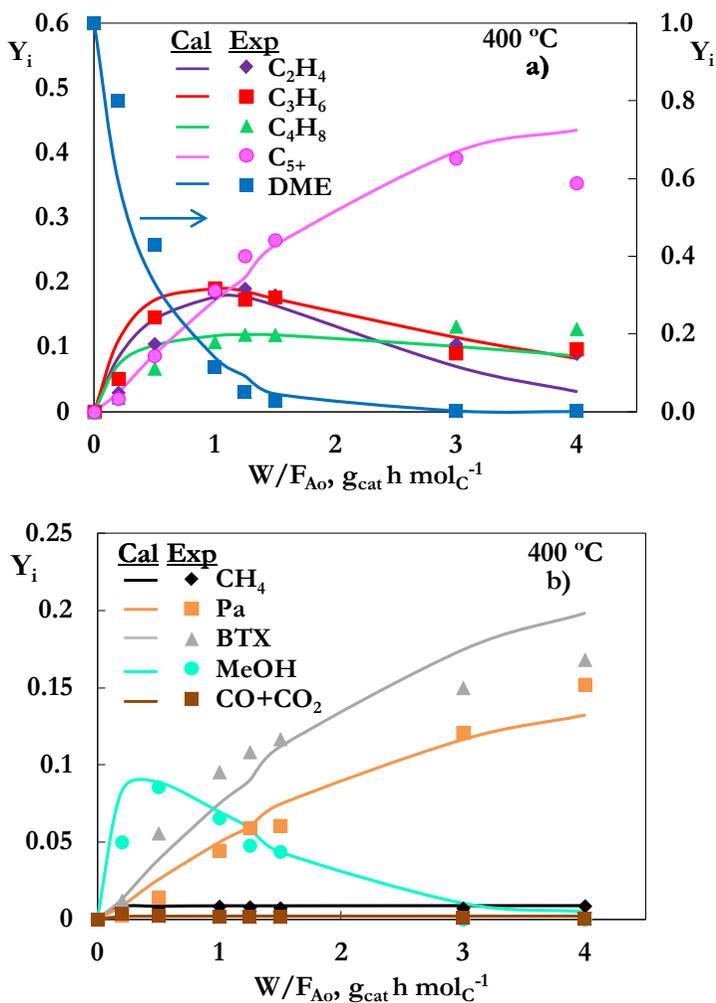


Figura 7.6. Análisis del ajuste del *Modelo 6*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo espacial de la concentración de los lumps de compuestos mayoritarios (a) y minoritarios (b). Condiciones de reacción: alimentación, DME puro; 400 °C.

Igualmente el modelo cinético 6 resulta válido para simular la distribución de productos para la alimentación de DME diluida con He, metanol o H_2O , cuyos resultados experimentales se han utilizado en la obtención del modelo. Así, en la Figura 7.7, se comparan los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo espacial de la concentración de los diferentes lumps para la co-alimentación de H_2O . Este ajuste tiene un gran interés por el

extraordinario efecto del H_2O sobre la cinética a tiempo cero y sobre todo sobre la desactivación, por lo que la co-alimentación de H_2O será una estrategia a tener en cuenta en futuros estudios de simulación y optimización.

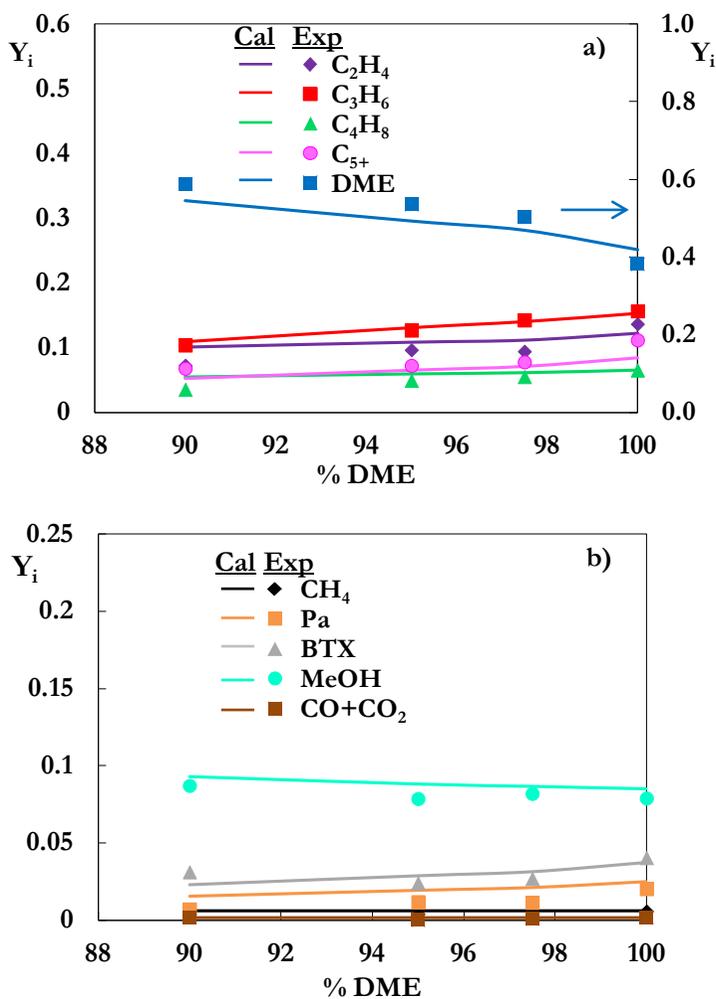


Figura 7.7. Análisis del ajuste del *Modelo 6*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la concentración de los lumps de compuestos mayoritarios (a) y minoritarios (b), para diferentes concentraciones de DME en la alimentación de DME/ H_2O . Condiciones de reacción: $375\text{ }^\circ\text{C}$; tiempo espacial, $1\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}_\text{C}^{-1}$.

7.2. CONSIDERACIÓN DE LA DESACTIVACIÓN EN EL MODELO CINÉTICO

Dada la rápida desactivación del catalizador observada en los capítulos anteriores, la viabilidad de un proceso de transformación de DME en olefinas (DTO) parece exigir el conocimiento detallado de la cinética de desactivación que, incorporada en el modelo cinético deducido en el Apartado 7.1, permita calcular la evolución con el tiempo de la distribución de los productos de reacción. Por otro lado, los resultados del Capítulo 6 han puesto de manifiesto que la desactivación, dependiente del contenido de coque, tiene previsiblemente una fuerte dependencia de la composición del medio de reacción, como resultado de la propia complejidad del coque (con diferentes fracciones, previsiblemente de diferente origen) y de su distribución en la estructura porosa del catalizador.

Esta cinética de desactivación del proceso DTO no ha sido estudiada en la bibliografía y su estudio se ha abordado aquí tomando como referencias las ecuaciones de desactivación para los procesos MTO y MTG, destacando el interés de utilizar una ecuación que considere además del tiempo y de la temperatura, el efecto de la concentración de los componentes precursores del coque. Esta consideración y la utilización de una metodología rigurosa de análisis de datos cinéticos son requisitos obligados para que la ecuación cinética de desactivación: i) cuantifique fielmente la “historia pasada” del catalizador, y; ii) pueda ser utilizada en el diseño del reactor con cualquier estrategia.

7.2.1. Ecuaciones cinéticas de desactivación del proceso MTO

Las referencias más directas sobre cinéticas de desactivación de los procesos MTG y MTO sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, son las correspondientes a los trabajos del grupo de investigación (Benito y cols., 1996d; Aguayo y cols., 1997; Gayubo y cols., 2003; Mier y cols., 2011). Benito y cols. (1996d) propusieron una ecuación cinética de desactivación por deposición de coque para el proceso MTG, no selectiva (la misma actividad para todas las etapas del esquema cinético) y dependiente de la composición (fracción en masa, X_i) de los diferentes *lumps* del esquema cinético (A, C y G, oxigenados, olefinas ligeras y del resto de hidrocarburos, respectivamente), como precursores del coque en diferente medida:

$$\frac{da}{dt} = -(k_{dA} X_A + k_{dC} X_C + k_{dG} X_G) a^d \quad (7.33)$$

El orden de la desactivación (d) resultó ser de 1, y supuso una interesante contribución determinar que los principales responsables de la desactivación por deposición de coque (mayor valor de k_{dA}) son las especies oxigenadas en el medio de reacción (metanol y DME).

Aguayo y cols. (1997), en el estudio del proceso MTG comprobaron que la desactivación se atenúa notablemente al trabajar en lecho fluidizado, por el eficaz barrido de los precursores del coque por el H_2O formada a la entrada del reactor por deshidratación del metanol. En consecuencia, se aconsejó establecer ecuaciones cinéticas de desactivación cuantificando este efecto atenuante, considerando la concentración de H_2O en el medio y racionalizando un fenómeno conocido previamente pero para el que no había propuestas de cuantificación.

Gayubo y cols. (2002) compararon varias funciones para cuantificar el efecto atenuante del H_2O , incluyendo un término en el denominador de la ecuación cinética de desactivación ($1+K_wX_w$), dependiente de la concentración de agua en el medio (X_w). Posteriormente, Gayubo y cols. (2003) extendieron su modelo cinético de desactivación para cuantificar la desactivación irreversible (por desaluminización de la zeolita HZSM-5) por encima de 400 °C y en condiciones de elevada concentración de H_2O en el medio.

Mier y cols. (2011) han propuesto un modelo cinético para la desactivación de la zeolita HZSM-5 en la producción de olefinas co-alimentando metanol y n-butano. El esquema de desactivación es en serie-paralelo, porque los responsables de la deposición de coque son los oxigenados y los hidrocarburos productos de reacción (olefinas ligeras y *lump* de gasolina).

También existen modelos para la desactivación del proceso MTO con catalizadores de SAPO-n (Gayubo y cols., 2007; Hu y cols., 2010), que en el caso de los propuestos por el grupo de investigación se rigen por criterios similares a los de desactivación de la zeolita HZSM-5, como la consideración de la atenuación del H_2O y de la concentración de oxigenados como principales precursores del coque.

7.2.2. Metodología de análisis de datos

Las ecuaciones de velocidad de formación de un compuesto i para un tiempo t , se expresan incorporando el término de actividad en la ec. (7.2), de forma que se tiene en cuenta la historia pasada del catalizador en cada posición del reactor:

$$r_i = \sum_j^i (v_i)_j (r_i)_j a \quad (7.34)$$

donde la actividad en un modelo no selectivo se define como la relación entre las velocidades de reacción a tiempo t y a tiempo cero:

$$a = \frac{r_i}{r_{i_0}} \quad (7.35)$$

En un modelo selectivo se considera la ec. (7.35) para cada reacción j del esquema cinético, con una actividad diferente a_j .

El cálculo de los parámetros cinéticos de mejor ajuste para cada ecuación cinética de desactivación propuesta se ha llevado a cabo mediante regresión no lineal múltiple de los resultados experimentales a los calculados integrando el modelo cinético, considerando la ecuación cinética de desactivación. La optimización se realizó minimizando la función objetivo (F.O.), ec. (7.3), que se ha definido en el Apartado 7.1.2.2.

Al igual que para el modelado cinético a tiempo cero, las constantes cinéticas de desactivación se expresan reparametrizadas, ec. (7.4), de modo que los parámetros de mejor ajuste a optimizar son las constantes cinéticas de desactivación a la temperatura de referencia (350 °C) y sus correspondientes energías de activación.

Además, en todas las ecuaciones cinéticas de desactivación se ha incluido un término θ_d que cuantifica la resistencia a la adsorción en los centros ácidos de agua, tal y como determinaron Gayubo y cols. (2002):

$$\theta_d = \frac{1}{1 + K_a^d p_w} \quad (7.36)$$

7.2.3. Ecuaciones cinéticas de desactivación propuestas

Para el cálculo de la cinética de desactivación se ha optado por partir del modelo seleccionado en el apartado anterior (*Modelo 6*). Se ha considerado un modelo de desactivación no selectiva; en el que se asume la misma actividad en todas las etapas de formación de hidrocarburos, etapas entre la 2 y la 12 del esquema cinético del Modelo 6 (Tabla 7.5).

Puesto que en todas las condiciones experimentales ensayadas se ha observado que la desactivación en la etapa de hidratación de DME a metanol (etapa 1 del modelo cinético) y en la formación de CH₄ (etapa 13) es prácticamente nula, la actividad del catalizador para estas etapas se ha considerado constante e igual a la unidad. Esta consideración está también basada en que la hidrólisis de DME

requiere una débil fuerza ácida y que el catalizador no interviene en el craqueo térmico.

Con estas premisas se han considerado diferentes ecuaciones cinéticas de desactivación (Tabla 7.12), que se han clasificado como: independiente, en paralelo, en serie o serie-paralelo, en base a los posibles precursores del coque y a su papel en el esquema cinético. En todos los modelos la desactivación es dependiente de la actividad elevada a un orden de desactivación, d .

La ecuación *A*, para la desactivación independiente del avance de la reacción, considera que todos los componentes del medio de reacción contribuyen de igual manera a la deposición de coque.

La ecuación *B* asume que son los compuestos oxigenados (DME y metanol) los únicos precursores del coque, de modo que la formación de coque tiene lugar en paralelo con la formación de los productos de reacción. Según esta ecuación, el coque se forma preferentemente en el tramo inicial del reactor de lecho fijo, donde la concentración de oxigenados es elevada. La ecuación *C* también corresponde a la desactivación en paralelo, pero con el DME como único precursor de coque. Cabe señalar que atendiendo a los antecedentes en la transformación de metanol, se ha comprobado que la deposición de coque y consiguiente desactivación aumenta al aumentar la concentración de metanol en el medio (Chen y cols., 2000; Qi y cols., 2007; Hu y cols., 2010), la cual sigue la misma tendencia que la de DME, si bien para Benito y cols. (1996d) siendo más importante la contribución de oxigenados (metanol y DME) también contribuyen los hidrocarburos a la formación de coque. Por otro lado, los resultados de deposición de coque del Capítulo 6 y de desactivación de ese capítulo y de los anteriores, ponen de manifiesto que hay una relación entre la formación de coque y desactivación con la concentración de DME en el medio. En consecuencia, los antecedentes y los resultados soportan el interés de estas ecuaciones *B* y *C*.

Por otro lado, las ecuaciones *D* y *E* consideran una desactivación en serie, con intervención de los productos como precursores del coque. Las olefinas ligeras y los compuestos pesados en la ecuación *D*, y las parafinas ligeras y compuestos aromáticos en la ecuación *E*.

Y por último se ha considerado una ecuación de desactivación en serie-paralelo (*F*), que considera como responsables de la deposición de coque tanto a los oxigenados como a los productos mayoritarios (olefinas ligeras y alifáticos pesados), con diferentes contribuciones cuantificadas por las constantes k_{d1} y k_{d2} .

Tabla 7. 11. Ecuaciones de desactivación propuestas.

Modelo	Precusores del coque	Ecuación de desactivación
Independiente A	TODOS	$\frac{da}{dt} = -k_{d1} P_a^d \theta_d \quad (7.37)$
En paralelo B	Oxigenados (MeOH + DME)	$\frac{da}{dt} = -(k_{d1} P_M + k_{d2} P_D) a^d \theta_d \quad (7.38)$
En paralelo C	DME	$\frac{da}{dt} = -k_{d1} P_D a^d \theta_d \quad (7.39)$
En serie D	Olefinas y pesados (O + C ₅₊)	$\frac{da}{dt} = -k_{d1} (P_O + P_{C5+}) a^d \theta_d \quad (7.40)$
En serie E	Parafinas y aromáticos (Pa y BTX)	$\frac{da}{dt} = -k_{d1} (P_{Pa} + P_{BTX}) a^d \theta_d \quad (7.41)$
En serie-paralelo F	Oxigenados, y olefinas y pesados	$\frac{da}{dt} = -[k_{d1} (P_M + P_D) + k_{d2} (P_O + P_{C5+})] a^d \theta_d \quad (7.42)$

7.2.4. *Parámetros cinéticos y discriminación de ecuaciones*

Para el cálculo de los parámetros cinéticos de desactivación, se han utilizado los valores de los parámetros de la reacción principal a tiempo cero recogidos en la Tabla 7.6 (*Modelo 6*), de modo que únicamente se optimizan las constantes de desactivación, k_{d1} y k_{d2} , a la temperatura de referencia, sus respectivas energías de activación, E_{d1} y E_{d2} , para cada modelo de desactivación propuesto, el orden de desactivación d , la constante de equilibrio de adsorción del H₂O a la temperatura de referencia y la energía de adsorción. Dado que el modelo cinético utilizado es la combinación del *Modelo 6* para tiempo de reacción cero (Tabla 7.5) y cada ecuación de desactivación de la Tabla 7.11 (A, B,...) se ha denominado a los modelos cinéticos completos: 6A, 6B,...

Los parámetros de mejor ajuste del modelo 6C (determinado como el de mejor ajuste, como se muestra a continuación) se han relacionado en la Tabla 7.12. Los parámetros cinéticos para los otros modelos se han relacionado en la Tabla B.1 (Apéndice B). La diferente calidad del ajuste se muestra en las Figuras B.1-B.3 (Apéndice B), en las que se comparan los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo de las fracciones molares de los componentes del medio de reacción. Los resultados mostrados en esta Figura, como ejemplo, corresponden a unas condiciones de reacción de 375 °C y tiempo espacial de 1.5 g_{cat} h mol_C⁻¹.

Tabla 7. 12. Parámetros cinéticos de mejor ajuste y función objetivo para el modelo 6C (con la ecuación cinética de desactivación C).

k_{dt}^* , h atm ⁻¹	$7.88 \cdot 10^{-1}$	$\pm 1.2 \cdot 10^{-2}$
E_{dt} , kJ mol ⁻¹	$1.64 \cdot 10^1$	$\pm 8.3 \cdot 10^{-1}$
d	4.87	$\pm 3.2 \cdot 10^{-3}$
K_a^d , h atm ⁻¹	$3.01 \cdot 10^{-2}$	$\pm 5 \cdot 10^{-4}$
ΔH_a^d , kJ mol ⁻¹	$4.87 \cdot 10^1$	± 0.21
F.O.	$1.36 \cdot 10^{-1}$	

Para una comparación cuantitativa del ajuste de los modelos, en la Tabla 7.13 se muestran los resultados del análisis de varianzas; y en la Tabla 7.14 se muestran los valores de las relaciones de las varianzas, así como el valor de la función crítica en cada comparación.

Tabla 7. 13. Parámetros para el análisis de varianzas de los modelos cinéticos considerando cada una de las ecuaciones cinéticas de desactivación.

	Modelo					
	6A	6B	6C	6D	6E	6F
p	39	39	39	39	39	39
n_i	10	10	10	10	10	10
q	3	5	3	3	3	5
$v_i = p \cdot n_i - q$	387	385	387	387	387	385
SSE _{mod}	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$1.44 \cdot 10^{-1}$	$1.36 \cdot 10^{-1}$	$1.62 \cdot 10^{-1}$	$1.80 \cdot 10^{-1}$	$1.53 \cdot 10^{-1}$
$s_i^2 (10^4)$	4.40	3.74	3.50	4.18	4.65	3.97

Tabla 7. 14. Comparación de los modelos considerando las diferentes ecuaciones cinéticas de desactivación. Relación de varianzas, función crítica y modelo seleccionado.

	Comparación del modelo i respecto del j ($s_i^2 > s_j^2$)				
	6B-6A	6C-6B	6D-6C*	6E-6C*	6F-6C
s_i^2/s_j^2	35.05	12.22	0.84	0.75	**
$F_{1-\alpha}(v_i - v_j, v_j)$	3.02	3.02	1.18	1.18	**
Modelo seleccionado	6B	6C	6C	6C	6C

* Ecuación 7.12.

** No ha sido necesaria la comparación del Test de Fischer, ya que se ha obtenido un mayor error con un mayor número de parámetros a estimar y se da por hecho que el modelo con menor error da un mejor ajuste.

En la Tabla 7.15 se muestran la suma de los errores residuales, los grados de libertad y la varianza del error experimental del modelo 6C seleccionado, y en la Tabla 7.16 se relacionan los resultados de la carencia de ajuste, junto con los parámetros necesarios para su cálculo (suma de cuadrados residuales y grados de libertad), el cociente de varianzas y el valor crítico F de Fischer.

Cabe señalar que el elevado orden de desactivación ($d = 4.87$) indica que la actividad tiende a un valor de pseudoequilibrio, como es habitual en las reacciones sobre catalizadores de zeolita HZSM-5. Presumiblemente podría mejorar el ajuste con una ecuación de desactivación que incorporara una actividad de equilibrio (Corella y cols., 1988). Sin embargo, se ha desechado esta iniciativa, porque a su vez la actividad de equilibrio depende de las condiciones de reacción y, por tanto, además de aumentar la complejidad del modelo, el tratamiento sería muy empírico.

Tabla 7. 15. Suma de cuadrados residuales, grados de libertad y varianza del error experimental del modelo cinético 6C.

$SSE_{exp} = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^{R_j} \left(Y_{i,k}^* - \bar{Y}_{i,j}^* \right)^2$	$5.68 \cdot 10^{-2}$
$v_e = \left[\left(\sum_{j=1}^p R_j \right) - p \right] \cdot n_1$	180
s_e^2	$3.15 \cdot 10^{-4}$

Tabla 7. 16. Análisis de varianzas y test de significación del modelo cinético 6C.

p	39
n _i	10
q	3
$v_a = p \cdot n_i - q$	387
$SSE = \sum_{i=1}^{n_i} \sum_{j=1}^{n_{exp}} (Y_{i,j}^* - Y_{i,j})^2$	$1.36 \cdot 10^{-1}$
s_a^2	$3.5 \cdot 10^{-4}$
s_a^2 / s_e^2	1.11
$F_{1-\alpha}(v_a, v_e)$	1.24
Test de significación	Se acepta

7.2.5. Análisis de la validez del modelo cinético completo

El modelo cinético propuesto (*Modelo 6C*) permite simular el proceso de transformación de DME en hidrocarburos, en un amplio intervalo de condiciones de operación: 300-400 °C, 0.2-6 g_{cat} h mol⁻¹ y diferentes co-alimentaciones (He, metanol, H₂O). Como comprobación de la calidad del modelo, en las Figuras 7.8-7.10 se observa el ajuste de los resultados experimentales (puntos) con los calculados con el modelo (líneas) de la evolución con el tiempo (hasta 18 h) de la composición de los componentes del medio de reacción a la salida del reactor, para diferentes condiciones de temperatura y tiempo espacial, y alimentando DME puro. De igual forma, en la Figuras 7.11-7.13 se muestra el ajuste para las diferentes co-alimentaciones estudiadas (He, H₂O, metanol).

Los resultados de las Figuras 7.8-7.13 ponen de manifiesto la calidad del modelo para determinar la evolución con el tiempo de la distribución de productos, alimentando DME puro, así como diluido con He, con H₂O y con metanol, en el intervalo de 300-400 °C.

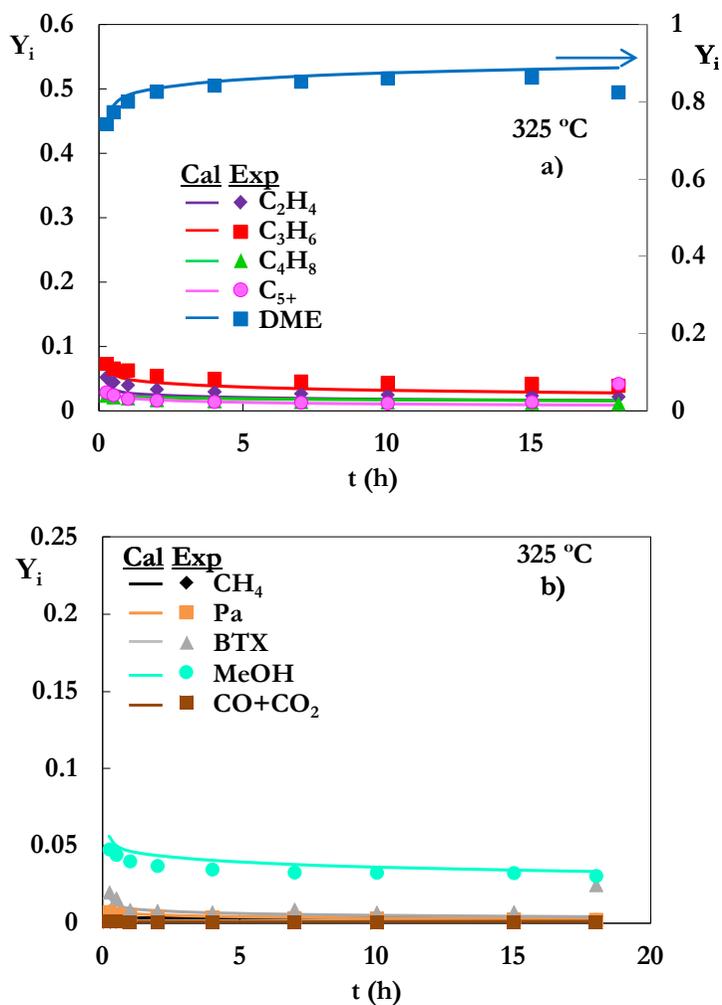


Figura 7. 8. Análisis del ajuste del *Modelo 6C*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo de la concentración de los lumps de componentes del medio de reacción, para la alimentación de DME puro. Condiciones de reacción: 325 °C, 3 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}_{\text{C}}^{-1}$ (a, productos mayoritarios y b, productos minoritarios).

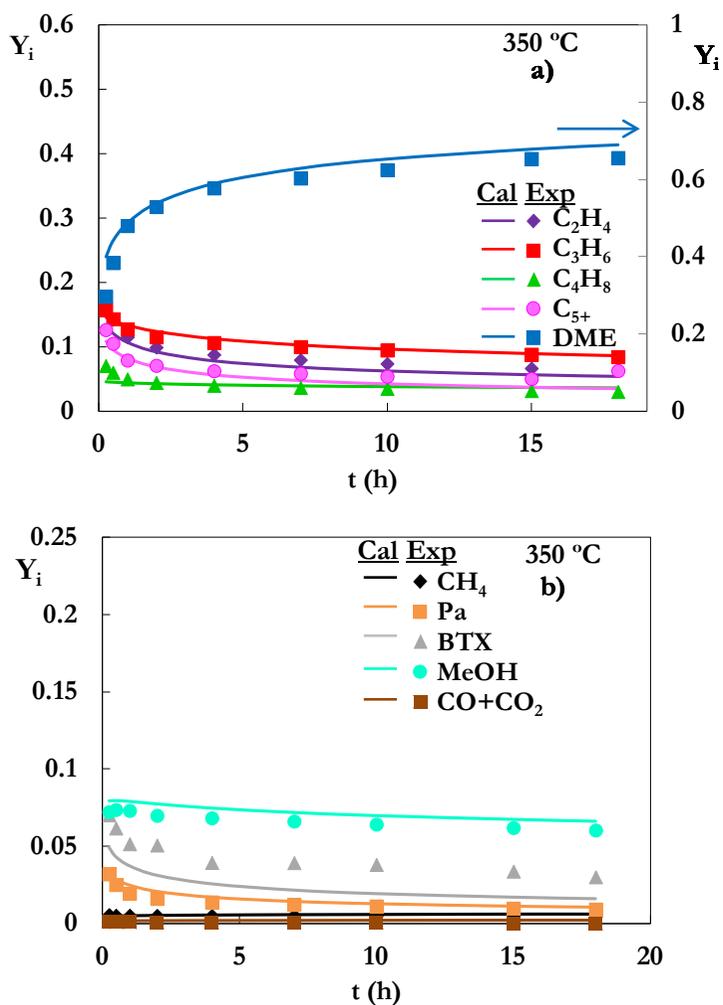


Figura 7.9. Análisis del ajuste del *Modelo 6C*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo de la concentración de los lumps de componentes del medio de reacción, para la alimentación de DME puro. Condiciones de reacción: 350 °C, 3 g_{cat} h mol⁻¹ (a, productos mayoritarios y b, productos minoritarios).

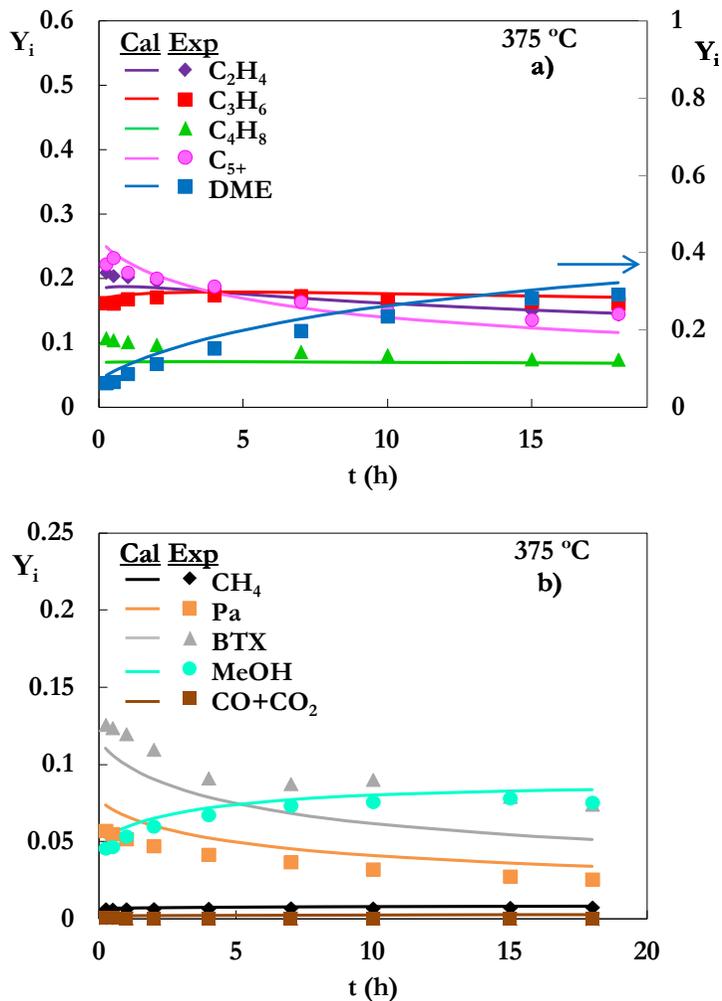


Figura 7. 10. Análisis del ajuste del *Modelo 6C*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo de la concentración de los lumps de componentes del medio de reacción, para la alimentación de DME puro. Condiciones de reacción: 375 °C , $3\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}_C^{-1}$ (a, productos mayoritarios y b, productos minoritarios).

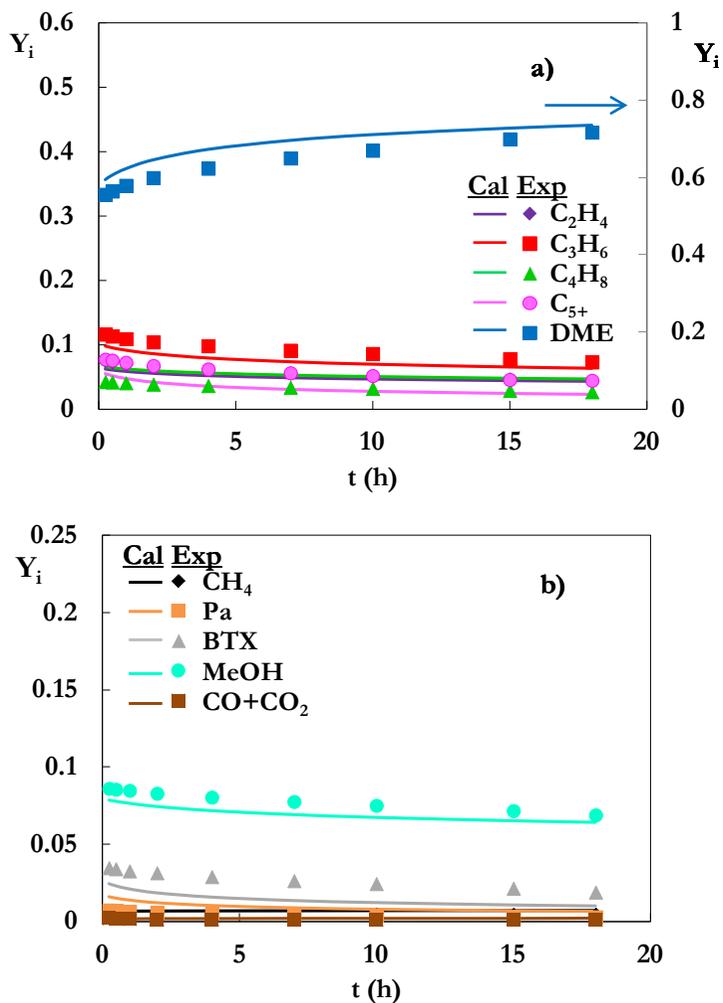


Figura 7.11. Análisis del ajuste del *Modelo 6C*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo de la concentración de los lumps de componentes del medio de reacción, para la co-alimentación de DME con He (50 % en peso) (a, productos mayoritarios y b, productos minoritarios). Condiciones de reacción: 375 °C, 1 $g_{cat} h mol_C^{-1}$.

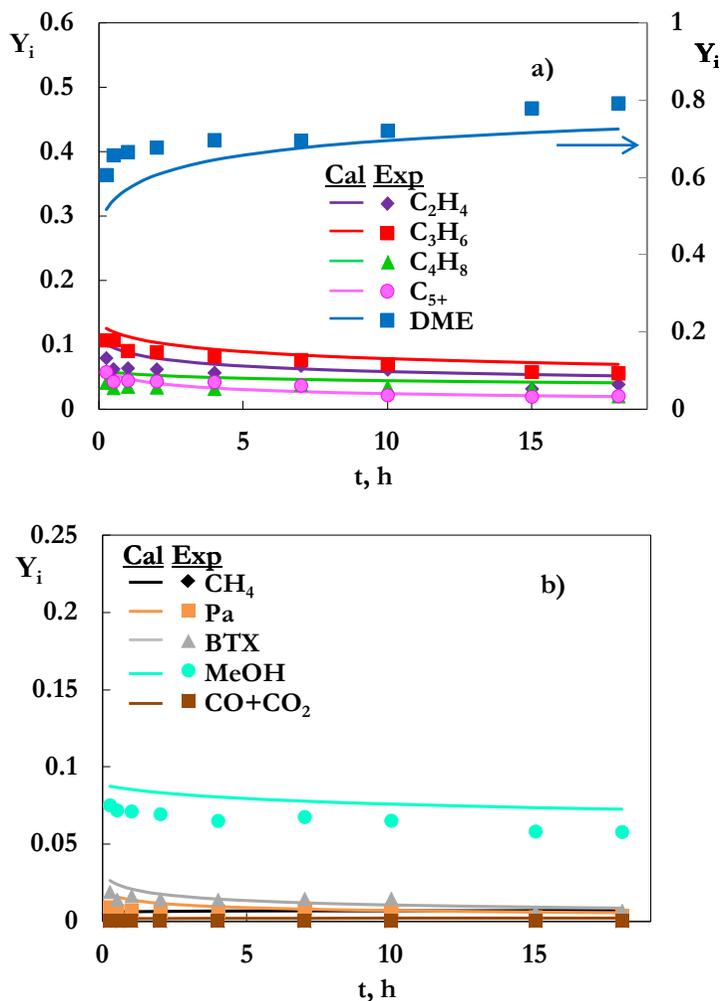


Figura 7.12. Análisis del ajuste del *Modelo 6C*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo de la concentración de los lumps de componentes del medio de reacción, para la co-alimentación de DME con H_2O (5 % en peso) (a, productos mayoritarios y b, productos minoritarios). Condiciones de reacción: $375\text{ }^\circ\text{C}$, $1\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}_C^{-1}$.

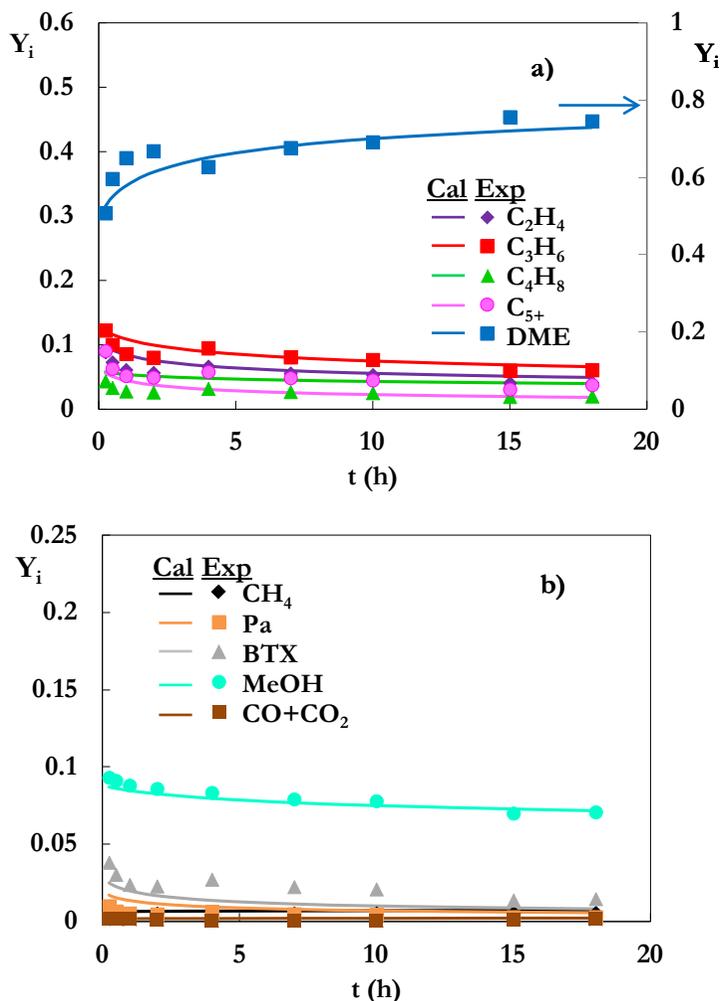
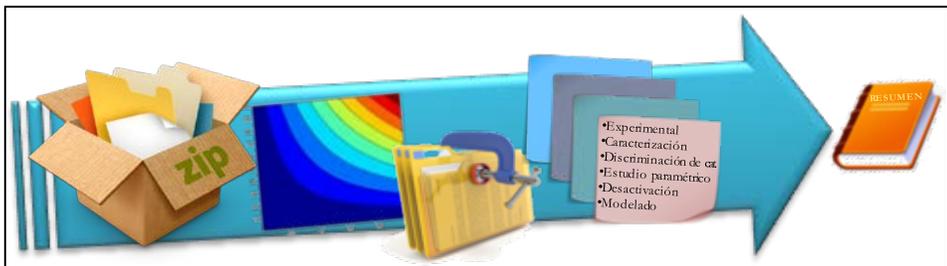


Figura 7.13. Análisis del ajuste del *Modelo 6C*, por comparación de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo de la concentración de los lumps de componentes del medio de reacción, para la co-alimentación de DME con MeOH (10 % en peso) (a, productos mayoritarios y b, productos minoritarios). Condiciones de reacción: 375 °C, 1 $g_{cat} h mol_C^{-1}$.

RESUMEN



8. RESUMEN

Se ha estudiado la transformación catalítica de dimetil éter (DME) sobre catalizadores ácidos, para obtener selectivamente olefinas ligeras (proceso DTO), comparando catalizadores, determinando el efecto de las condiciones de operación y estableciendo un modelo cinético adecuado para simular el proceso DTO en un amplio intervalo de condiciones. El interés del proceso DTO está sustentado en la creciente implantación industrial de la síntesis de DME, sustituyendo a la síntesis de metanol, desde fuentes alternativas al petróleo (carbón, gas natural, biomasa).

Los resultados previos ponen de manifiesto notables diferencias con la transformación del metanol (proceso MTO), debido a la diferente reactividad de metanol y DME, lo que exige una adaptación del conocimiento del proceso MTO y un modelo cinético adecuado al nuevo proceso DTO. Una diferencia sustancial es el diferente contenido de H₂O en el medio de reacción para la transformación de metanol y DME, lo que exige un barrido severo del catalizador con un gas inerte, para que los resultados de transformación de DME no se vean enmascarados por la presencia de H₂O adsorbida en el catalizador. Mediante espectrofotometría FTIR se ha estudiado el efecto inhibitor del H₂O en la formación de iones metoxi.

Los catalizadores estudiados se han preparado por aglomeración de funciones ácidas de diferente acidez y selectividad de forma: i) dos silicoaluminofosfatos (SAPO-18 y SAPO-34) aglomerados con bentonita (catalizadores CS-18/bentonita y CS-34/bentonita); ii) tres zeolitas HZSM-5 comerciales con diferente relación SiO₂/Al₂O₃ (30, 80 y 280), aglomeradas con bentonita, dando lugar a los catalizadores denominados en esta tesis CZ-30/bentonita, CZ-80/bentonita y CZ-280/bentonita, respectivamente; iii) una zeolita HZSM-5 comercial con relación SiO₂/Al₂O₃ = 280 aglomerada con boehmita (catalizador CZ-280/boehmita); y iv) dos zeolitas HZSM-5 comerciales modificadas mediante impregnación con P y K (catalizadores denominados P/CZ-280/boehmita y K/CZ-280/boehmita).

La estructura micro y mesoporosa de las funciones ácidas y de los catalizadores se ha determinado mediante adsorción-desorción de N₂, y la estructura macroporosa se ha analizado por porosimetría de intrusión de Hg. La composición química de las zeolitas modificadas se ha determinado mediante el análisis elemental de ICP/MS, y las propiedades estructurales mediante difracción de rayos X (DRX). La acidez total y distribución de fuerza ácida se han determinado mediante combinación del análisis calorimétrico y termogravimétrico de la adsorción diferencial de terc-butyl amina (t-BA), y la naturaleza de los centros ácidos mediante espectroscopía FTIR de piridina adsorbida. Además, se han determinado las propiedades mecánicas de los aglomerantes mediante ensayos de atrición, comprobándose la capacidad para

conferir una elevada resistencia mecánica al catalizador, de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida tras calcinación de la boehmita.

Los experimentos cinéticos se han realizado en un equipo automatizado de reacción (PID Eng. Tech Microactivity-Reference), que dispone de un reactor de lecho fijo isoterma, acoplado a un micro-cromatógrafo de gases (Agilent 490) para el análisis en continuo de los productos de reacción. La composición de los productos se ha cuantificado considerándolos individualmente y agrupados en fracciones (*lumps*): i) metano, ii) CO y CO₂, iii) etileno, iv) propileno, v) butenos, vi) parafinas ligeras (etano, propano, butanos), vii) aromáticos (benceno, tolueno y xilenos), viii) fracción alifática C₅₊, y, ix) oxigenados no reaccionados (MeOH y DME).

La comparación del comportamiento cinético de los catalizadores y su posterior discriminación, se han realizado atendiendo a los criterios de actividad, rendimiento y selectividad de olefinas ligeras, y estabilidad con el tiempo, con resultados obtenidos en las siguientes condiciones: 350 y 400 °C; alimentación, DME puro; tiempo espacial, 0.4 g_{zeol} h mol⁻¹; tiempo de reacción, 4 h, previo acondicionamiento *in situ* del catalizador. En base al compromiso de los índices de reacción, se ha seleccionado para los estudios paramétrico y cinético el catalizador de zeolita HZSM-5, con relación SiO₂/Al₂O₃ = 280 y aglomerado con boehmita, denominado CZ-280/boehmita. La utilización de boehmita en lugar de bentonita como aglomerante genera una favorable sinergia en el comportamiento cinético, por la contribución de las propiedades (acidez débil y mesoporos) de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formada tras calcinación de la boehmita.

El estudio paramétrico se ha realizado alimentando DME puro y determinando el efecto sobre la actividad, selectividad y desactivación, de la temperatura (300-400 °C), tiempo espacial (0.2-6 g_{cat} h mol⁻¹), dilución de la alimentación (con He) y co-alimentación de H₂O y metanol. Con este estudio se ha obtenido información sobre: i) los intervalos de las condiciones de operación adecuados para el estudio cinético; ii) un esquema de las etapas de reacción como base del estudio cinético; iii) una aproximación a las condiciones de operación adecuadas para maximizar la producción de olefinas ligeras. Además, se han obtenido gran parte de los datos utilizados en el modelado cinético.

Por su importancia para establecer una estrategia de operación y para el diseño del reactor, se ha prestado especial atención a la desactivación y regeneración del catalizador, determinando las características del coque y el efecto de su deposición en el deterioro de las propiedades (estructurales y acidez) del catalizador, así como en su comportamiento cinético. El coque se ha estudiado mediante oxidación a temperatura programada (TPO), determinando su contenido y la presencia de

diferentes tipos de coque en la estructura porosa jerarquizada del catalizador. También se ha comprobado la regenerabilidad del catalizador CZ-280/boehmita, que recupera sus propiedades cuando es utilizado en ciclos de reacción-regeneración (por combustión del coque *in situ* con aire a 550 °C).

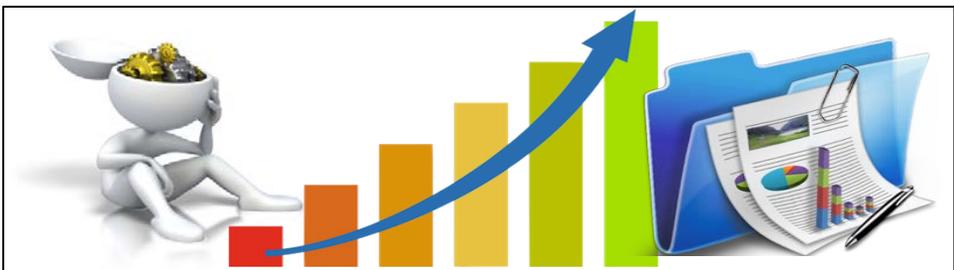
El modelo cinético del proceso DTO se ha abordado en dos etapas: i) determinando el modelo cinético a tiempo cero, con los datos del estudio paramétrico para tiempo de reacción cero (catalizador fresco), y ii) determinando un modelo global, que integra una ecuación cinética de desactivación, la cual se ha obtenido a partir de los datos de evolución con el tiempo de la concentración de los componentes de la reacción. En el estudio se han discriminado diferentes esquemas cinéticos de *lumps*, considerando separadamente al DME y al metanol y cuantificando la velocidad de las etapas de formación de cada componente o *lump* mediante cinéticas elementales. Igualmente, se han considerado separadamente los componentes (etileno, propileno y butenos) del *lump* de olefinas ligeras.

Para cuantificar la desactivación se ha considerado que ésta es no selectiva y se han propuesto diferentes ecuaciones alternativas, con posibles *lumps* como precursores del coque. Tanto para la reacción principal como para la desactivación se ha considerado en las ecuaciones cinéticas el importante efecto del contenido de H₂O en el medio de reacción, que contribuye a atenuar la velocidad de las reacciones individuales y la velocidad de desactivación.

El cálculo de los parámetros cinéticos de cada modelo cinético considerado se ha llevado a cabo mediante regresión no lineal multivariable y la optimización se ha realizado minimizando una función objetivo error. La integración de los balances de materia y la regresión no lineal múltiple, se ha desarrollado un programa de cálculo escrito en MATLAB.

Para seleccionar el modelo cinético de mejor ajuste, se ha realizado una discriminación basada en el análisis de varianzas, realizándose tests de significación respecto al error experimental, así como tests de significación comparativos entre modelos. Como resultado se ha establecido un modelo cinético que ajusta razonablemente bien la evolución con el tiempo de reacción de la distribución de productos, y que cuantifica la composición individual de cada olefina ligera, en la transformación de DME y de mezclas de DME con metanol y H₂O, en el intervalo 300-400 °C y para un tiempo espacial de hasta 6 g_{cat} h mol⁻¹.

CONCLUSIONES



9. CONCLUSIONES

Atendiendo a los resultados obtenidos en esta tesis se han establecido las siguientes Conclusiones, seleccionadas por su relevancia, bien para la transferencia de conocimiento, o para su utilización en trabajos futuros.

Sobre la preparación y propiedades de los catalizadores

Los silicoaluminofosfatos, SAPO-18 y SAPO-34, presentan una elevada superficie específica y un mayor volumen de poros que las zeolitas HZSM-5. Al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5 disminuyen tanto la superficie específica y el volumen de poros, como la acidez total y la fuerza ácida media. Mientras que la incorporación de pequeños contenidos de P y K tiene un efecto insignificante en las propiedades físicas, las propiedades ácidas (acidez total y fuerza ácida media) disminuyen al incorporar dichos metales. Por otro lado, tanto la acidez total como la fuerza ácida media del SAPO-34 son notablemente superiores a las del SAPO-18.

La preparación de los catalizadores por aglomeración de las funciones ácidas (zeolita HZSM-5 o SAPO-n) con bentonita o boehmita como aglomerante y α -alúmina como carga inerte, crea una estructura porosa jerarquizada, con una matriz con estructura de mesoporos y macroporos, que engloba los cristales de la función ácida microporosa, contribuyendo a atenuar la desactivación por el bloqueo de los microporos por coque y aportando resistencia mecánica e hidrotérmica a la partícula de catalizador.

La aglomeración con bentonita conlleva una disminución de las propiedades físicas y ácidas de los catalizadores respecto a las funciones ácidas. Sin embargo, la aglomeración con boehmita confiere valores notables de volumen de poros y superficie específica; y la acidez media y débil de la γ -alúmina (boehmita calcinada) contribuye a aumentar la acidez total del catalizador, que es casi el doble que la correspondiente al aglomerado con bentonita.

La impregnación a humedad incipiente de las zeolitas HZSM-5 resulta eficaz para la incorporación de contenidos determinados de P y K, ya que no se aprecian diferencias significativas entre los valores nominales y los valores reales.

La incorporación de K tiene una mayor incidencia en la disminución de la acidez y fuerza ácida de la zeolita HZSM-5 que la incorporación de P.

Sobre el comportamiento cinético de los catalizadores

Los catalizadores preparados con SAPOs y con zeolitas HZSM-5 presentan un comportamiento cinético muy diferente en la transformación de DME. Los primeros son más selectivos para la formación de olefinas ligeras, aunque son mucho menos activos y sufren una mayor y más rápida desactivación por coque, lo cual se atribuye principalmente al efecto de la topología de la estructura porosa del catalizador sobre la selectividad de las rutas de formación de olefinas del mecanismo del *pool* de hidrocarburos.

El SAPO-18 presenta una mayor actividad y mayor selectividad de propileno y una menor desactivación que el catalizador de SAPO-34, lo cual se debe a la ligera diferencia del tamaño de las cavidades de la estructura porosa, y a su menor acidez y fuerza ácida media, que atenúan la transformación de propileno en etileno y parafinas ligeras, así como la deposición de coque.

La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita HZSM-5, como consecuencia de su incidencia en la densidad y fuerza ácida de los centros, resulta una herramienta adecuada para modular la selectividad de olefinas ligeras (y en particular la de propileno). Al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se favorece el aumento de las tres olefinas ligeras, a la vez que disminuye la selectividad de parafinas ligeras, aromáticos BTX y alifáticos C_{5+} , si bien a costa de una disminución en la conversión de DME. De igual forma, al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, la desactivación del catalizador se ve atenuada, como consecuencia de que es menor la deposición de coque.

La aglomeración con boehmita provoca un aumento notable de la actividad del catalizador, respecto a la aglomeración con bentonita, lo que debe atribuirse principalmente a la mayor acidez total del catalizador, por la contribución de la acidez de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, el catalizador aglomerado con boehmita, pese a tener una desactivación inicial más rápida, presenta una tendencia a una conversión pseudoestable superior al preparado con bentonita, favorecido por el elevado volumen de mesoporos además de tener una mayor resistencia mecánica.

La incorporación de P ó K en la zeolita HZSM-5 supone una disminución de la actividad del catalizador, más notable con la incorporación de K, debido a la mayor pérdida de acidez al incorporar dicho metal. Esta atenuación de la acidez desfavorece selectivamente las reacciones secundarias de transformación de olefinas ligeras, y en consecuencia aumenta su selectividad. Sin embargo, estas modificaciones no resultan interesantes, porque a pesar de que es menor la deposición de coque, la desactivación es más rápida, debido a la menor cantidad de centros ácidos.

Atendiendo al buen compromiso de los índices de reacción (conversión, selectividad y rendimiento de olefinas y estabilidad con el tiempo), se ha considerado adecuado para el estudio cinético el catalizador de zeolita HZSM-5 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$, aglomerada con boehmita (CZ-280/boehmita).

Sobre las diferencias básicas en la transformación de DME y metanol

El esquema simplificado del proceso DTO es similar al del proceso MTO, con los oxigenados como reactantes (el DME en el caso del DTO y la mezcla metanol/DME en equilibrio en el proceso MTO), para formar olefinas como productos primarios, las cuales son transformadas en otros hidrocarburos, mediante reacciones secundarias (oligomerización, craqueo, isomerización, ciclación y condensación a aromáticos y a coque). Por otro lado, la bibliografía considera que ambos oxigenados siguen el mismo mecanismo de reacción, que transcurre inicialmente por activación de los oxigenados mediante iones metoxi y que se desarrolla mediante los dos ciclos del mecanismo del *pool* de hidrocarburos, de forma que las olefinas se forman por las rutas de: i) metilación-desalquilación de aromáticos (polimetibencenos); ii) metilación-craqueo de olefinas. También cabe esperar que sean similares las reacciones secundarias de isomerización y de transferencia de hidrógeno, para dar como subproductos: parafinas ligeras, aromáticos BTX, alifáticos C_{5+} y coque. Además, estas reacciones tienen una importancia relativa diferente, en virtud de la severidad de forma y de la acidez del catalizador, lo que es bien conocido en el proceso MTO. Sin embargo, en la transformación de DME se dan unas circunstancias particulares, que dan lugar a diferentes resultados y que se comentan a continuación.

La transformación de DME puro exige un barrido del catalizador *in situ*, como etapa previa a la reacción. Esto se explica porque la presencia de H_2O adsorbida atenúa las etapas iniciales del mecanismo de reacción, fundamentadas en la formación de iones metoxi. Esta necesidad de eliminación del H_2O adsorbida no es apreciada en la transformación de metanol, donde hay un elevado contenido de H_2O en el medio, por la rápida deshidratación del metanol (a la entrada del reactor). La eliminación del H_2O adsorbida en el catalizador produce por tanto un efecto de “activación” para la transformación de DME, consiguiendo así la máxima formación de las especies activas metoxi.

Sin embargo, la diferencia de los resultados de transformación de DME y de metanol se puede explicar solo parcialmente por la diferente composición del medio de reacción, principalmente por el diferente contenido de H_2O y por consiguiente diferente capacidad de activación de ambos oxigenados por formación de iones

metoxi. Comparando los resultados correspondientes a la transformación de DME y de metanol, para una similar composición del medio de reacción (conversión completa, H₂O en exceso en la alimentación y elevado tiempo espacial, para que la reacción no esté enmascarada por la desactivación), se ha constatado para la transformación de DME algunas diferencias con la transformación de metanol: i) un periodo de inducción más corto; ii) transcurrido este periodo, un mayor avance del esquema de reacción, con una ligera mayor selectividad de productos secundarios (parafinas ligeras, aromáticos BTX y alifáticos C₅₊) y menor de olefinas.

En base a la bibliografía sobre los mecanismos de reacción, esta mayor reactividad del DME puede ser atribuida a dos circunstancias: i) una mayor afinidad protónica que el metanol y por tanto una mayor capacidad de formación de iones metoxi; ii) la existencia de una ruta directa de formación de propeno por reacción del DME con una especie metoxi. Esta ruta directa contribuiría a activar las dos rutas comunes para ambos oxigenados, que constituyen el mecanismo de *pool* de hidrocarburos, con la concepción actual del doble ciclo, la de metilación-desalquilación de aromáticos (polimetilbencenos) y la metilación-craqueo de olefinas. Por otro lado esta mayor reactividad del DME, exige la consideración individual en el modelo cinético de la concentración de cada uno de los dos oxigenados en el medio de reacción.

La mayor reactividad del DME explica que el catalizador óptimo tenga una acidez moderada y presumiblemente que el proceso DTO requiera unas condiciones (temperatura, tiempo espacial) menos severas que el proceso MTO para maximizar el rendimiento de olefinas.

Otra diferencia es la mayor facilidad de descomposición del DME, para formar CH₄ y CO, que ha aconsejado limitar el estudio cinético a 400 °C. Por otro lado, también es aconsejable esta temperatura como límite, porque está bien establecido el problema de la desactivación irreversible (por desaluminización) de la zeolita HZSM-5, por encima de 425 °C y cuando es elevado el contenido de H₂O en el medio, circunstancia que se da en algunas condiciones de operación, o con co-alimentación de H₂O.

Sobre el estudio paramétrico del proceso DTO

La evolución con la temperatura de los rendimientos de las fracciones de productos es consecuencia del efecto de esta variable en el avance de la reacción. Al aumentar la temperatura (hasta 400 °C, para evitar el craqueo térmico del DME) se favorecen las reacciones secundarias endotérmicas de oligomerización-craqueo de

las olefinas y de condensación a aromáticos; y disminuye en gran medida la selectividad de propileno, debido al carácter de producto primario de éste y a su reactividad, mientras que la selectividad de etileno (menos reactivo) no se ve afectada hasta alcanzar los 400 °C.

Por otro lado, al aumentar el tiempo espacial (hasta 6 g_{cat} h mol_C⁻¹) disminuye progresivamente la selectividad de propileno (producto primario y olefina más reactiva) aumentando la selectividad de aromáticos BTX, parafinas ligeras y alifáticos C₅₊.

Se ha establecido un mapa de operación para el intervalo de condiciones estudiado, que permite apreciar la obtención de un rendimiento de olefinas superior al 45 % en dos intervalos diferenciados: a 375 °C y con un tiempo espacial moderado (3-4 g_{cat} h mol_C⁻¹) y a la máxima temperatura estudiada (400 °C) y bajo tiempo espacial (1-2 g_{cat} h mol_C⁻¹).

La dilución de DME con inerte (He) tiene como consecuencia una notable disminución de la conversión y el aumento de la selectividad de propileno y, en menor medida, la de butenos. Sin embargo, la selectividad de etileno disminuye a medida que se aumenta el nivel de dilución, lo que indica que es más importante su formación como producto final del craqueo de olefinas y alifáticos superiores que como producto primario del *pool* de hidrocarburos.

Una co-alimentación de metanol junto al DME supone una disminución en la conversión y un aumento en la selectividad de olefinas. Este resultado se explica por el menor avance en el esquema cinético de reacción, como consecuencia de la atenuación de la formación de iones metoxi, debido a la presencia de H₂O en el medio de reacción. Este H₂O es mayoritariamente producto de la deshidratación del metanol co-alimentado.

El contenido de H₂O en el medio de reacción (co-alimentada o no) tiene una gran importancia en el proceso DTO, por los múltiples efectos del H₂O. Algunos inciden en la actividad del catalizador a tiempo cero: i) modifica el equilibrio termodinámico entre el metanol y el DME, cuya reactividad se ha comprobado que no es igual; ii) atenúa la formación de iones metoxi (cuyo papel es el de iniciador de las rutas de formación de olefinas y de coque), presumiblemente en mayor medida para el DME, con menor afinidad protónica que el metanol; iii) atenúa la actividad del catalizador en todas las etapas de reacción al competir con los intermedios reactivos en su adsorción en los centros ácidos. Como consecuencia de estos efectos el H₂O disminuye la conversión y atenúa el avance de la reacción, lo que supone un aumento notable de la selectividad de propileno. Pero, por otro lado, el aumento del contenido de H₂O contribuye a atenuar la desactivación por coque, al

desfavorecerse las reacciones de su formación, desde los iones metoxi o por condensación de los intermedios del mecanismo de *pool* de hidrocarburos (polimetilbencenos y olefinas).

Sobre el estudio de la desactivación y regenerabilidad del catalizador

La principal causa de desactivación es la deposición de coque, cuyo contenido (determinado por TPO), es inferior en todos los casos al 2.5 %, y disminuye al aumentar la temperatura y el tiempo espacial. Este resultado se relaciona con la menor concentración de DME y mayor concentración de H₂O en el medio de reacción, como factores atenuantes de la deposición de coque.

El coque depositado está constituido por tres fracciones diferenciadas, ubicadas en diferentes posiciones de la jerarquizada estructura porosa del catalizador. El coque que quema a baja temperatura (400 °C, coque tipo 1) es un coque poco desarrollado, con una constante cinética de combustión muy elevada (característica de coques hidrogenados) y ubicado en la estructura de mesoporos y macroporos de la matriz. El coque que quema a 470 °C (tipo 2) y el que quema a alta temperatura (550 °C, tipo 3) son coques mas condensados (con energías de activación de combustión mayores, 110 y 115 kJ mol⁻¹) y ubicados en la estructura cristalina de la zeolita HZSM-5.

Con una alimentación de DME puro y para bajo tiempo espacial, la contribución al coque total de los tres tipos de coque es similar, mientras que con un aumento en el tiempo espacial o en la temperatura, el coque tipo 2 es mayoritario. Por otro lado, una co-alimentación de metanol o H₂O supone una notable disminución de la fracción de coque tipo 1.

Como consecuencia del bloqueo parcial de los microporos de la zeolita, la deposición de coque provoca un deterioro de las propiedades físicas claves para la accesibilidad y difusión del reactante y productos, con disminución de la superficie específica BET del catalizador y el volumen de poros. Además, disminuye la acidez total y fuerza ácida de los centros, al ser parcialmente bloqueados. Este deterioro es significativo si la reacción se lleva a cabo por debajo de 350 °C y bajos tiempos espaciales (1-2 g_{cat} h mol⁻¹). Una co-alimentación de H₂O supone una notable atenuación de este deterioro de las propiedades, en particular de la disminución de la superficie específica BET.

Tras su utilización en ciclos de reacción-regeneración, se ha puesto de manifiesto la regenerabilidad del catalizador CZ-280/boehmita. Tras la combustión del coque con aire, simplemente con una secuencia de temperatura de 300-550 °C

(25 min), el catalizador recupera totalmente su comportamiento cinético en todo el intervalo de condiciones de operación estudiado.

Sobre el modelado cinético del proceso

Tras realizar de una discriminación de modelos cinéticos de lumps, se ha establecido el Modelo 6 (Tabla 7.5) como modelo cinético propuesto de mejor ajuste a los resultados experimentales de distribución de las fracciones de productos a tiempo cero.

Etapas cinéticas	Ecuaciones cinéticas
$D+W \xrightleftharpoons[k_{1'}]{k_1} 2M$	
$D \xrightarrow{k_2} \begin{cases} E+W \\ P+W \\ B+W \end{cases}$	$(r_D)_0 = \{-k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_D(k_2+k_4 p_E+k_5 p_P+k_6 p_B+k_{13})\} \theta$
$M \xrightarrow{k_3} \begin{cases} E+W \\ P+W \\ B+W \end{cases}$	$(r_M)_0 = \{k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_M[k_3+k_7 p_E+k_8 p_P+k_9 p_B]\} \theta$
$E+D \xrightarrow{k_4} E+W$	$(r_E)_0 = \{k_2 p_D+k_3 p_M+p_E[k_4 p_D+k_7 p_M-f_1(k_{10}+k_{12})]\} \theta$
$P+D \xrightarrow{k_5} P+W$	
$B+D \xrightarrow{k_6} B+W$	
$E+M \xrightarrow{k_7} E+W$	$(r_P)_0 = [k_2 p_D+k_3 p_M+p_P(k_5 p_D+k_8 p_M-k_{10}-k_{12})] \theta$
$P+M \xrightarrow{k_8} P+W$	$(r_B)_0 = \{k_2 p_D+k_3 p_M+p_B[k_6 p_D+k_9 p_M-f_2(k_{10}+k_{12})]\} \theta$
$B+M \xrightarrow{k_9} B+W$	
$E \xrightarrow{f_1} \begin{cases} P \\ B \end{cases}$	
$P \xrightarrow{k_{10}} C_{5+}+W$	$(r_{5+})_0 = [k_{10}(p_E f_1+p_P+p_B f_2)-k_{11} p_{5+}] \theta$
$B \xrightarrow{f_2} \begin{cases} P \\ B \end{cases}$	$(r_{Pa})_0 = [k_{11} p_{5+}+k_{12}(p_E f_1+p_P+p_B f_2)] \theta$
$C_{5+} \xrightarrow{k_{11}} Pa+BTX$	$(r_{BTX})_0 = [k_{11} p_{5+}+k_{12}(p_E f_1+p_P+p_B f_2)] \theta$
$E \xrightarrow{f_1} \begin{cases} P \\ B \end{cases}$	$(r_{CH_4})_0 = k_{13} p_D \theta$
$P \xrightarrow{k_{12}} Pa+BTX$	$(r_{CO})_0 = k_{13} p_D \theta$
$B \xrightarrow{f_2} \begin{cases} P \\ B \end{cases}$	
$D \xrightarrow{k_{13}} CH_4+CO+W$	

El esquema cinético del Modelo 6 considera la diferente reactividad del metanol y el DME (la constante cinética de reacción del DME a 350 °C es aproximadamente 20 veces la de transformación del metanol). Además, considera a

las olefinas ligeras como un *lump* (O), a excepción de en las etapas autocatalíticas, en las que se consideran por separado, atendiendo a su diferente reactividad. Además, este modelo considera un término θ , que cuantifica la resistencia a la adsorción en los centros ácidos del metanol y del H₂O:

$$\theta = \frac{1}{1 + K_a(p_M + p_W)} \quad (7.22)$$

Los parámetros cinéticos calculados son:

$$k_1 = 7.88 \cdot 10^1 (\pm 5.01) \exp \left[\frac{-1.19 \cdot 10^1 (\pm 0.7)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.1)$$

$$k_2 = 4.99 \cdot 10^{-2} (\pm 6.4 \cdot 10^{-4}) \exp \left[\frac{-4.15 \cdot 10^1 (\pm 0.26)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.2)$$

$$k_3 = 2.42 \cdot 10^{-3} (\pm 1.4 \cdot 10^{-4}) \exp \left[\frac{-3.38 \cdot 10^1 (\pm 0.23)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.3)$$

$$k_4 = 2.48 \cdot 10^{-1} (\pm 3.4 \cdot 10^{-2}) \exp \left[\frac{-1.72 \cdot 10^1 (\pm 0.19)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.4)$$

$$k_5 = 2.54 (\pm 3.6 \cdot 10^{-3}) \exp \left[\frac{-2.57 \cdot 10^1 (\pm 0.32)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.5)$$

$$k_6 = 1.44 \cdot 10^{-1} (\pm 8.82 \cdot 10^{-2}) \exp \left[\frac{-9.77 (\pm 0.7)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.6)$$

$$k_7 = 3.02 \cdot 10^1 (\pm 4.8 \cdot 10^{-1}) \exp \left[\frac{-1.63 \cdot 10^1 (\pm 0.1)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.7)$$

$$k_8 = 2.63 (\pm 8.5 \cdot 10^{-2}) \exp \left[\frac{-1.69 \cdot 10^1 (\pm 0.34)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.8)$$

$$k_9 = 4.24 \cdot 10^{-1} (\pm 1.1 \cdot 10^{-1}) \exp \left[\frac{-6.9 \cdot 10^1 (\pm 0.31)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.9)$$

$$k_{10} = 1.03 (\pm 7 \cdot 10^{-3}) \exp \left[\frac{-2.12 \cdot 10^1 (\pm 0.65)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.10)$$

$$k_{11} = 1.16 \cdot 10^{-2} (\pm 2.5 \cdot 10^{-2}) \exp \left[\frac{-6 \cdot 10^1 (\pm 0.14)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.11)$$

$$k_{12} = 3.1 \cdot 10^{-1} (\pm 1.9 \cdot 10^{-3}) \exp \left[\frac{-2.05 \cdot 10^1 (\pm 0.12)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.12)$$

$$k_{13} = 5.63 \cdot 10^{-4} (\pm 1 \cdot 10^{-4}) \exp \left[\frac{-3.37 \cdot 10^1 (\pm 0.36)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.13)$$

$$K_a = 1.27 \cdot 10^1 (\pm 0.12) \exp \left[\frac{-1.98 \cdot 10^{-1} (\pm 0.055)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.14)$$

El modelo ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales de distribución de las fracciones de producto a tiempo cero, en el intervalo de 300-400 °C, tiempo espacial entre 0.2 y 6 g_{cat} h mol_C⁻¹, alimentando DME puro y con diferentes co-alimentaciones (He, metanol y agua).

Se ha complementado el modelo cinético para tiempo cero mediante una ecuación de desactivación, considerando que la desactivación transcurre no selectivamente (con la misma actividad para todas las etapas del esquema cinético). Entre varias alternativas se ha seleccionado una ecuación que supone que la desactivación transcurre en paralelo con el avance de la reacción y con el DME como precursor del coque, con la expresión:

$$\frac{da}{dt} = -k_{d1} P_D a^d \theta_d \quad (7.39)$$

En la ec. (7.39), θ_d cuantifica la atenuación de la desactivación por el H₂O en el medio de reacción:

$$\theta_d = \frac{1}{1 + K_a^d p_w} \quad (7.36)$$

La constante cinética de desactivación y la constante de adsorción del agua siguen las expresiones:

$$k_{d1} = 7.88 \cdot 10^{-1} (\pm 0.012) \exp \left[\frac{-1.64 \cdot 10^1 (\pm 0.83)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.15)$$

$$K_a^d = 3.01 \cdot 10^{-2} (\pm 5 \cdot 10^{-4}) \exp \left[\frac{-4.87 (\pm 0.21)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623} \right) \right] \quad (9.16)$$

El modelo cinético global (integrando la ecuación cinética de desactivación con el modelo para tiempo cero) ajusta los resultados experimentales de evolución con el tiempo (hasta 18 h) de las concentraciones de las olefinas individuales y de las fracciones de productos, para la alimentación de DME puro y diluido con He, H₂O y metanol, en un amplio intervalo de condiciones experimentales: 300-400 °C; tiempo espacial, hasta 6 g_{cat} h mol_C⁻¹.

En consecuencia se dispone de una herramienta que se considera adecuada para posteriores estudios de simulación del proceso DTO, con diferentes estrategias de desactivación-regeneración. Por otro lado, la metodología utilizada podría ser utilizada para obtener los parámetros cinéticos de este modelo para otros catalizadores, que puedan interesar para objetivos concretos.

NOMENCLATURA



10. NOMENCLATURA

a	Actividad, ec. (7.35).
B, L	Centros Brönsted y Lewis.
b_q	Vector de parámetros a estimar.
C_C, C_{Ci}	Contenido de coque total y de coque tipo i .
C_{qq}	Elemento de la matriz varianza–covarianza de q parámetros.
E_j, E_d	Energía de activación de cada constante cinética de la reacción principal y de desactivación, $kJ\ mol^{-1}$.
F	Distribución de Fischer.
$F.O.$	Función objetivo a optimizar para el cálculo de los parámetros cinéticos, ec. (7. 3).
F_0, F_i, F_{Total}	Caudal molar en unidades de carbono de la alimentación, del compuesto o <i>lump</i> i y total, respectivamente, $mol_C\ h^{-1}$.
f_{Ci}	Fracción de coque tipo i .
f_i	Parámetro a estimar en el modelado cinético.
f_{ri}	Factor de respuesta en el calibrado del micro-GC.
K	Constante de equilibrio.
K_a, K_a^d	Constante de equilibrio de adsorción en las ecuaciones cinéticas a tiempo cero y de desactivación.
k_j, k_j^*	Constante cinética de la etapa j y valor correspondiente a la temperatura de referencia (unidades según modelo).
k_a^*, k_a^{d*}	Constante cinética de adsorción en las ecuaciones cinéticas a tiempo cero y en la desactivación a la temperatura de referencia, $mol_C\ (g_{cat}\ h\ atm)^{-1}$.
k_d, k_d^*	Constante cinética de la etapa de desactivación y valor correspondiente a la temperatura de referencia (unidades según modelo).
L_q	Intervalos de confianza de los parámetros calculados.
n_i	Número de moles de la especie i , <i>mmoles</i> .

n_i, n_{exp}, n_j, n_v	Número de <i>lumps</i> , de condiciones experimentales (incluyendo repeticiones), de puntos experimentales y de variables dependientes, respectivamente.
p, q	Número de condiciones experimentales y número de parámetros cinéticos a estimar.
p_i	Presión parcial de <i>lump</i> i en cada etapa, <i>atm</i> .
P	Presión total, <i>bar o atm</i> .
P_{O_2}	Presión parcial de oxígeno en el comburente, <i>atm</i> .
R_i	Relación molar de un compuesto i y del CO_2 .
R_i, S_i	Rendimiento y selectividad del compuesto o <i>lump</i> i , %.
R_j	Número de repeticiones para cada condición experimental.
r_i, r_{i0}	Velocidad de formación del componente i a tiempo t y a tiempo cero, $(mol)_C (g_{cat} h)^{-1}$.
S_{BET}	Superficie específica BET (método de Brunauer, Emmett y Teller), $m^2 g^{-1}$.
S_m	Superficie de microporos, $m^2 g^{-1}$.
s^2, s_i^2, s_j^2	Varianza, varianzas del modelo i y del modelo j , respectivamente.
s_a^2, s_e^2	Varianza de la carencia de ajuste y del error experimental, respectivamente.
SSE	Suma de los cuadrados de los errores.
t, t_{reg}	Tiempo de reacción y de regeneración, <i>min ó h</i> .
$t_{\alpha/2}$	Valor crítico de la estadística Student's para un nivel de confianza α .
t_{90}	Factor de desactivación (tiempo necesario para que la conversión descienda un 10 % respecto a la conversión inicial a tiempo cero), <i>min</i> .
$t_{retención}$	Tiempo de retención en las columnas del micro-GC, <i>min</i> .
T, T^*	Temperatura y temperatura de referencia, <i>K</i> .
V_m, V_P	Volumen de microporos y de poros, $cm^3 g^{-1}$.
X	Conversión, %.

$Y_{i,j}, Y_{i,j}^*, \bar{Y}_{i,j}$	Concentración calculada, experimental y experimental promedio del <i>lump</i> i para la condición experimental j , expresada como fracción molar referida a los componentes orgánicos, respectivamente.
W	Masa de catalizador, g .
W/F_0	Tiempo espacial referido a la alimentación, $g_{cat} h molC^{-1}$.

Símbolos griegos

α	Nivel de confianza.
$\alpha, \theta, \delta, \gamma$	Estructuras cristalográficas de la alúmina.
ϵ_B, ϵ_L	Coefficiente de extinción molar para los centros Brönsted y Lewis, $cm \mu mol^{-1}$
$\Delta H_a, \Delta H_a^d$	Calor de adsorción en las cinéticas de las reacciones a tiempo cero y de desactivación, $kJ mol^{-1}$.
θ, θ_d	Término de atenuación por adsorción de agua y metanol de las etapas de la reacción principal y por adsorción de agua en la cinética de desactivación.
ϕ, ϕ_i, ϕ_j	Suma de los cuadrados de los errores, suma de los cuadrados de los errores de ajuste y del error experimental, respectivamente.
σ^2	Varianza.
$(\nu_i)_j$	Coefficiente estequiométrico del componente i en la etapa j del esquema cinético.
$\nu, \nu_a, \nu_e, \nu_i, \nu_j$	Grados de libertad, grados de libertad del ajuste, del error experimental y de los modelos i y j , respectivamente.
ω_i	Factor de pesos para cada <i>lump</i> i .

Abreviaturas de compuestos

A	Compuestos oxigenados (MeOH+DME).
ASA	Sílice/alúmina amorfa.
B	Butenos.
BTX	Compuestos aromáticos (Benceno, Tolueno, Xilenos).

C ₅₊	Fracciones alifáticas de 5 ó más átomos de carbono.
DME	Dimetil éter.
E	Etileno.
F	Resto de productos (Modelo Sedrán y cols. (1990)).
G	Fracción gasolina (Modelo Aguayo y cols. (1997)); resto de productos (modelo Morán (2002)).
HCS	Fracción de resto de hidrocarburos.
iPr ₂ EN	N,N-diisopropiletilamina.
LCO	Aceite de ciclo ligero.
LPG	Gases licuados del petróleo.
MCT	Mercurio, Cadmio y Teluro.
MeOH	Metanol.
MTBE	Metil terc-butil éter.
OH	Grupos hidroxilos.
P	Propileno.
Pa	Parafinas ligeras C ₂ -C ₄ .
PAH	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.
PM	Partículas Sólidas.
PTFE	Politetrafluoroetileno.
RH	Parafinas.
t-BA	Terc-butilamina.
TEAOH	Hidróxido de tetraetilamonio.
VGO	Gasóleo de vacío.
VOC	Compuestos Orgánicos Volátiles.

Abreviaturas

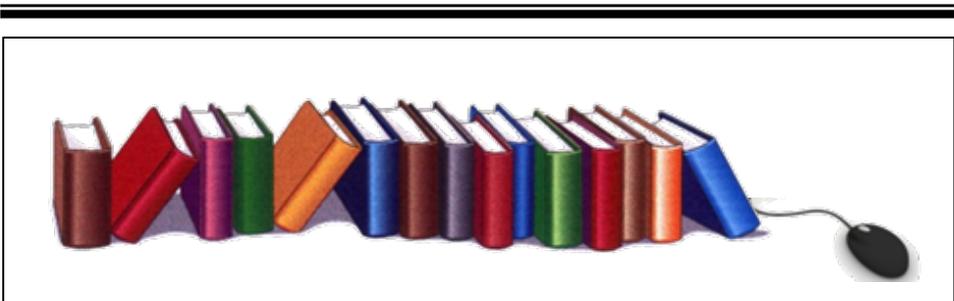
AEI	Estructura del SAPO-18.
BET	Ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (1938) para el cálculo de la superficie específica de un catalizador.

BJH	Barrer–Joyner–Halenda.
BOTO	Proceso de transformación de bio-oil a olefinas (Bio-Oil To Olefins).
BTE	Proceso de obtención de etileno partir de bio-etanol (Bio-ethanol To Ethene).
BTF, BTM	Proceso de pirólisis de poliolefinas a baja temperatura (para la obtención de ceras, Back To Feedstock) y a alta temperatura (para la obtención de monómeros, Back To Monomers).
BTO	Proceso de obtención de olefinas partir de bio-etanol (Bio-ethanol To Olefins).
CZA	Función metálica de CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ .
CHA	Chabazita (estructura del SAPO-34).
CMHC	Craqueo combinado de parafinas y metanol.
CPP	Proceso de Pirólisis Catalítica.
CTO	Proceso de transformación de carbón a olefinas ligeras (Coal To Olefins).
DCC	Proceso de Craqueo Catalítico Profundo (Deep Catalytic Cracking).
DMT	Módulo dilatométrico.
DMTO	Proceso de transformación de dimetil éter o metanol a olefinas ligeras (Dimethyl ether or Methanol To Olefins).
DRX	Difracción de rayos X.
DTA	Análisis térmico diferencial.
DTG	Termogravimetría diferencial.
DTO	Proceso de transformación de dimetil éter a olefinas ligeras (Dimethyl ether to Olefins).
FCC	Proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking).
FLOCC	Proceso de craqueo catalítico de olefinas ligeras en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking of Light Olefins).
FT	Proceso de síntesis Fischer-Tropsch.
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transmisión de Fourier.

GA	Método de búsqueda de óptimos de los algoritmos genéticos basado en la simulación de la evolución y selección natural.
GCxGC/MS	Cromatografía bidimensional/espectrometría de masas.
HPFCC	Craqueo Catalítico Fluido de Alto Propileno (High Propylene Fluid Catalytic Cracking).
ICP-MS	Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo.
ISO	Organización Internacional de Estandarización.
LPMcOH	Proceso de obtención de Metanol a Baja Presión.
Micro-GC	Micro Gas Chromatography (Micro Cromatografía de gases).
MOGD	Mobil Olefinas a Gasolina y Diesel.
MS-5, PPQ, CPSIL	Columna del Micro-GC Tamiz Molecular, Porapak Q, 5CB.
MTG	Proceso de transformación de metanol a gasolina (Methanol to Gasolin).
MTH	Proceso de transformación de metanol a hidrocarburos (Methanol to Hydrocarbons).
MTO	Proceso de transformación de metanol a olefinas ligeras (Methanol to Olefins).
MTP	Proceso de transformación de metanol a propileno (Methanol to Propylene).
OCM	Transformación oxidativa de metano (Oxidative Coupling of Methane).
OCP	Proceso de Craqueo de Olefinas.
OCT	Tecnología de conversión de olefinas.
ODHP	Proceso de deshidrogenación oxidativa de parafinas.
P/E	Relación molar entre propileno y etileno.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
SC	Craqueo con vapor (Steam Cracking).
SCC	Craqueo Catalítico Selectivo.
SDTO	Proceso de obtención de olefinas ligeras a partir de gas de síntesis vía dimetil éter.

SR	Reformado con vapor (Steam Reforming).
STM	Proceso de obtención de metanol a partir de gas de síntesis (Syngas To Methanol).
STD	Proceso de obtención de dimetil éter a partir de gas de síntesis (Syngas To Dimethyl ether).
TCD	Detector de conductividad térmico.
TPD	Desorción térmica programada.
TPO	Combustión a temperatura programada.
WGS	Reacción de gas de agua (Water Gas Shift).

BIBLIOGRAFÍA



11. BIBLIOGRAFÍA

- Abasov, S.I., Babayeva, F.A., Guliyev, B.B., Piriyeu, N.N., Rustamov, M.I. 2013. Features of methanol and dimethyl ether conversion to hydrocarbons on modified zeolites Y and ZSM-5. *Theoretical Exper Chem*, 49, 58-64.
- Abdollahi, S., Ghavipour, M., Nazari, M., Behbahani, R.M., Moradi, G.R. 2015. Effects of static and stirring aging on physiochemical properties of SAPO-18 and its performance in MTO process. *J Nat Gas Sci Eng*, 22, 245-251.
- Abramova, A.V. 2009. Development of catalysts based on pentasil-type zeolites for selective synthesis of lower olefins from methanol and dimethyl ether. *Catal Ind*, 1, 267-277.
- Agarwal, A.K., Brisk, M.L. 1985. Sequential experimental design for precise parameter estimation. 1. Use of reparameterization. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 24, 203-207.
- Aghaei, E., Haghghi, M. 2014. Enhancement of catalytic lifetime of nanostructured SAPO-34 in conversion of biomethanol to light olefins. *Microf Mesop Mater*, 196, 179-190.
- Aghaei, E., Haghghi, M. 2015. Effect of crystallization time on properties and catalytic performance of nanostructured SAPO-34 molecular sieve synthesized at high temperatures for conversion of methanol to light olefins. *Powder Technol*, 269, 358-370.
- Aghamohammadi, S., Haghghi, M., Chorghand, M. 2014. Methanol conversion to light olefins over nanostructured CeAPSO-34 catalyst: Thermodynamic analysis of overall reactions and effect of template type on catalytic properties and performance. *Mater Res Bulletin*, 50, 462-475.
- Aghamohammadi, S., Haghghi, M. 2015. Dual-template synthesis of nanostructured CoAPSO-34 used in methanol to olefins: Effect of template combinations on catalytic performance and coke formation. *Chem Eng J*, 264, 359-375.
- Aguado, R., Olazar, M., Gaisán, B., Prieto, R., Bilbao, J. 2003. Kinetics of polystyrene pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chem Eng J*, 92, 91-99.
- Aguiayo, A.T., Arandes, J.M., Olazar, M., Bilbao, J. 1990. Study of temperature-programmed desorption of tert-butylamine to measure the surface acidity of solid catalysts. *Ind Eng Chem Res*, 29, 1621-1626.

Aguayo, A.T., Benito, P.L., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J. 1994. Acidity deterioration and coke deposition in a HZSM5 zeolite in the MTG process, *Stud Surf Sci Catal*, 88, 567-572.

Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Ortega, J.M., Olazar, M., Bilbao, J. 1997. Catalyst deactivation by coking in the MTG process in fixed and fluidized bed reactors. *Catal Today*, 37, 239-248.

Aguayo, A.T., Sánchez Del Campo, A.E., Gayubo, A.G., Tarrío, A., Bilbao, J. 1999. Deactivation by coke of a catalyst based on a SAPO-34 in the transformation of methanol into olefins. *J Chem Technol Biotechnol*, 74, 315-321.

Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Ereña, J., Atutxa, A., Bilbao, J. 2003. Coke aging and its incidence on catalyst regeneration. *Ind Eng Chem Res*, 42, 3914-3921.

Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Vivanco, R., Olazar, M., Bilbao, J. 2005a. Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. *Appl Catal A: Gen*, 283, 197-207.

Aguayo, A.T., Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M., Bilbao, J. 2005b. Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂. *Catal Today*, 106, 265-270.

Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Vivanco, R., Alonso, A., Bilbao, J. 2005c. Initiation step and reactive intermediates in the transformation of methanol into olefins over SAPO-18 catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 44, 7279-7286.

Aguayo, A.T., Ereña, J., Mier, D., Arandes, J.M., Olazar, M., Bilbao, J. 2007. Kinetic modeling of dimethyl ether synthesis in a single step on a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 46, 5522-5530.

Aguayo, A.T., Mier, D., Gayubo, A.G., Gamero, M., Bilbao, J. 2010. Kinetics of methanol transformation into hydrocarbons on a HZSM-5 zeolite catalyst at high temperature (400-550 °C). *Ind Eng Chem Res*, 49, 12371-12378.

Aguayo, A.T., Gayubo, G., Ateka, A., Gamero, M., Olazar, M., Bilbao, J. 2012. Joint transformation of methanol and n-butane into olefins on an hzsm-5 zeolite catalyst in reaction-regeneration cycles. *Ind Eng Chem Res*, 51, 13073-13084.

Ahlgren, S., Baky, A., Bernesson, S., Nordberg, Å., Norén, O., Hansson, P.A. 2008. Future fuel supply systems for organic production based on Fischer-Tropsch diesel and dimethyl ether from on-farm-grown biomass. *Biosystems Eng*, 99, 145-155.

Ahmed, M.H.M., Muraza, O., Al Amer, A.M., Sugiura, Y., Nishiyama, N. 2015. Development of desilicated EU-1 zeolite and its application in conversion of dimethyl ether to olefins. *Microsp Mesop Mater*, 207, 9-16.

- Ali, M.A., Tatsumi, T., Masuda, T. 2002. Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports. *Appl Catal A: Gen*, 233, 77-90.
- Al-Dughaiter, A.S., De Lasa, H. 2014. Neat dimethyl ether conversion to olefins (DTO) over HZSM-5: Effect of SiO₂/Al₂O₃ on porosity, surface chemistry, and reactivity. *Fuel*, 138, 52-64.
- Allahyari, S., Haghighi, M., Ebadi, A. 2015. Direct synthesis of DME over nanostructured CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 catalyst wash coated on high pressure microreactor: Effect of catalyst loading and process condition on reactor performance. *Chem Eng J*, 262, 1175-1186.
- Álvaro-Muñoz, T., Márquez-Álvarez, C., Sastre, E. 2012. Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction. *Catal Today*, 179, 27-34.
- Álvaro-Muñoz, T., Márquez-Álvarez, C., Sastre, E. 2013a. Effect of silicon content on the catalytic behavior of chabazite type silicoaluminophosphate in the transformation of methanol to short chain olefins. *Catal Today*, 213, 219-225.
- Álvaro-Muñoz, T., Márquez-Álvarez, C., Sastre, E. 2013b. Enhanced stability in the methanol-to-olefins process shown by SAPO-34 catalysts synthesized in biphasic medium. *Catal Today*, 215, 208-215.
- Arabiourrutia, M., Olazar, M., Aguado, R., López, G., Baron, A., Bilbao, J. 2008. HZSM-5 and HY zeolite catalyst performance in the pyrolysis of tires in a conical spouted bed reactor. *Ind Eng Chem Res*, 47, 7600-7609.
- Arandes, J.M., Abajo, I., López-Valerio, D., Fernández, I., Azkoiti, M.J., Olazar, M., Bilbao, J. 1997. Transformation of several plastic wastes into fuels by catalytic cracking. *Ind Eng Chem Res*, 36, 4523-4529.
- Arandes, J.M., Abajo, I., Fernández, I., Azkoiti, M.J., Bilbao, J. 2000. 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*, 39, 1917-1924.
- Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R., Kinoshita, E. 2008. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel*, 87, 1014-1030.
- Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bonura, G., Spadaro, L., Frusteri, F. 2009. Basic evidences for methanol-synthesis catalyst design. *Catal Today*, 143, 80-85.

Arstad, B., Kolboe, S. 2001a. Methanol-to-hydrocarbons reaction over SAPO-34. Molecules confined in the catalyst cavities at short time on stream. *Catal Lett*, 71, 209-212.

Arstad, B., Kolboe, S. 2001b. The reactivity of molecules trapped within the SAPO-34 cavities in the methanol-to-hydrocarbons reaction [11]. *J Amer Chem Soc*, 123, 8137-8138.

Arstad, B., Kolboe, S., Swang, O. 2005. Theoretical study of the heptamethylbenzenium ion. Intramolecular isomerizations and C2, C3, C4 alkene elimination. *J Phys Chem A*, 109, 8914-8922.

Artetxe, M., Lopez, G., Elordi, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M. 2012a. 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*, 51, 13915-13923.

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M. 2012b. Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chem Eng J*, 207-208, 27-34.

Artetxe, M. 2013. Producción de Olefinas a partir de Polietileno por Pirólisis y Craqueo en Línea. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao.

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M. 2014. Kinetic modelling of the cracking of HDPE pyrolysis volatiles on a HZSM-5 zeolite based catalyst. *Chem Eng Sci*, 116, 635-644.

Asadieraghi, M., Ashri Wan Daud, W.M., Abbas, H.F. 2015. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: A review. *RSC Advances*, 5, 22234-22255.

Ateka, A. 2014. Innovaciones en el Proceso de Síntesis de Dimetil Éter en una Etapa con Secuestro de CO₂. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao.

Atutxa, A., Aguado, R., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J. 2005. Kinetic description of the catalytic pyrolysis of biomass in a conical spouted bed reactor. *Energy Fuels*, 19, 765-774.

Avidan, A.A. 1988. Gasoline and distillate fuels from methanol. *Stud Surf Sci Catal*, 36, 307-323.

Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., Rahimpour, M.R. 2014. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chem Eng Processing: Process Intensif*, 82, 150-172.

- Babitz, S.M., Williams, B.A., Miller, J.T., Snurr, R.Q., Haag, W.O., Kung, H.H. 1999. Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MOR, and ZSM-5 zeolites. *Appl Catal A: Gen*, 179, 71-86.
- Badmaev, S.D., Volkova, G.G., Belyaev, V.D., Sobyenin, V.A. 2007. Steam reforming of dimethyl ether to hydrogen-rich gas. *React Kinet Catal Lett*, 90, 205-211.
- Baerlocher, Ch., Meier, W.M., Olson, D.H. 2001. Atlas of zeolite framework types. Elsevier, Amsterdam.
- Barias, O.A., Holmen, A., Blekkan, E.A. 1996. Propane dehydrogenation over supported Pt and Pt-Sn catalysts: catalyst preparation, characterization, and activity measurements. *J Cat*, 158, 1-12.
- Batova, T.I., Khivrich, E.K., Shirobokova, G.N., Kolesnichenko, N.V., Pavlyuk, Y.V., Bondarenko, G.N. 2013. The effect of steam on the conversion of dimethyl ether to lower olefins and methanol over zeolite catalysts. *Petrol Chem*, 53, 383-387.
- Bauer, F., Karge, H.G. 2006. Characterization of coke on zeolites, *Molec Siev Sci Technol*, 5, 249-364.
- Benito, P.L., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. 1996a. Deposition and characteristics of coke over a H-ZSM5 zeolite-based catalyst in the MTG process. *Ind Eng Chem Res*, 35, 3991-3998.
- Benito, P.L., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Bilbao, J. 1996b. Catalyst equilibration for transformation of methanol into hydrocarbons by reaction-regeneration cycles. *Ind Eng Chem Res*, 35, 2177-2182.
- Benito, P.L., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. 1996c. Effect of Si/Al ratio and of acidity of H-ZSM5 zeolites on the primary products of methanol to gasoline conversion. *J Chem Technol Biotechnol*, 66, 183-191.
- Benito, P.L., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Castilla, M., Bilbao, J. 1996d. Concentration-Dependent Kinetic Model for Catalyst Deactivation in the MTG Process. *Ind Eng Chem Res*, 35, 81-89.
- Bhattacharya, S., Kabir, K.B., Hein, K. 2013. Dimethyl ether synthesis from Victorian brown coal through gasification - Current status, and research and development needs. *Progress Energy Combust Sci*, 39, 577-605.
- Bleken, F.L., Chavan, S., Olsbye, U., Boltz, M., Ocampo, F., Louis, B. 2012. Conversion of methanol into light olefins over ZSM-5 zeolite: Strategy to enhance propene selectivity. *Appl Catal A: Gen*, 447-448, 178-185.

- Bjørgen, M., Olsbye, U., Petersen, D., Kolboe, S. 2004. The methanol-to-hydrocarbons reaction: Insight into the reaction mechanism from [12C]benzene and [13C]methanol coreactions over zeolite H-beta. *J Catal*, 221, 1-10.
- Bjørgen, M., Lillerud, K.P., Olsbye, U., Svelle, S., Fábio Bellot Noronha, M.S. 2007. Conversion of methanol to hydrocarbons: Hints to rational catalyst design from fundamental mechanistic studies on H-ZSM-5. *Stud Surf Sci Catal*, 167, 463-468.
- Blasco, T., Corma, A., Martínez-Triguero, J. 2006. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. *J Catal*, 237, 267-277.
- Bleken, F.L., Barbera, K., Bonino, F., Olsbye, U., Lillerud, K.P., Bordiga, S., Beato, P., Janssens, T.V.W., Svelle, S., 2013. Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desiccated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons. *J Catal*, 307, 62-73.
- Botas, J.A., Serrano, D.P., García, A., De Vicente, J., Ramos, R. 2012. Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni- and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite. *Catal Today*, 195, 59-70.
- Boumaza, A., Favaro, L., Lédion, J., Sattonnay, G., Brubach, J.B., Berthet, P., Huntz, A.M., Roy, P., Tétot, R. 2009. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J Solid State Chem*, 182, 1171-1176.
- Buchanan, J.S., Santiesteban, J.G., Haag, W.O. 1996. Mechanistic considerations in acid-catalyzed cracking of olefins. *J Catal*, 158, 279-287.
- Butler, E., Devlin, G., McDonnell, K. 2011. Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: Review of commercial state-of-the-art and recent laboratory research. *Waste Biomass Valorization*, 2, 227-255.
- Busch, O.M., Brijoux, W., Thomson, S., Schuth, F. 2004. Spatially resolving infrared spectroscopy for parallelized characterization of acid sites of catalysts via pyridine sorption: Possibilities and limitations. *J Catal*, 222, 174-179.
- Butler, E., Devlin, G., Meier, D., McDonnell, K. 2013. Fluidised bed pyrolysis of lignocellulosic biomasses and comparison of bio-oil and micropyrolyser pyrolysate by GC/MS-FID. *J Anal Appl Pyrolysis*, 103, 96-101.
- Caeiro, G., Magnoux, P., Lopes, J.M., Ribeiro, F.R., Menezes, S.M.C., Costa, A.F., Cerqueira, H.S. 2006. Stabilization effect of phosphorus on steamed H-MFI zeolites. *Appl Catal A: Gen*, 314, 160-171.
- Cai, G., Liu, Z., Shi, R., Changqing, H., Yang, L., Sun, C., Chang, Y. 1995. Light alkenes from syngas via dimethyl ether. *Appl Catal A: Gen*, 125, 29-38.

- Castaño, P., Arandes, J.M., Olazar, M., Bilbao, J., Pawelec, B., Sedrán, U. 2010. Effect of hydrogen on the cracking mechanisms of cycloalkanes over zeolites. *Catal Today*, 150, 363-367.
- Castaño, P., Elordi, G., Olazar, M., Aguayo, A.T., Pawelec, B., Bilbao, J. 2011. Insights into the coke deposited on HZSM-5, H β and HY zeolites during the cracking of polyethylene. *Appl Catal B: Environ*, 104, 91-100.
- Castaño, P., Ruiz-Martínez, J., Epelde, E., Gayubo, A. G., Weckhuysen, B.M. 2013. Spatial distribution of zeolite ZSM-5 within catalyst bodies affects selectivity and stability of methanol-to-hydrocarbons conversion. *ChemCatChem*, 5, 2827-2831.
- Celik, F.E., Kim, T., Mlinar, A.N., Bell, A.T. 2010. An investigation into the mechanism and kinetics of dimethoxymethane carbonylation over FAU and MFI zeolites. *J Catal*, 274, 150-162.
- Chae, H.J., Song, Y.H., Jeong, K.E., Kim, C.U., Jeong, S.Y. 2010. Physicochemical characteristics of ZSM-5/SAPO-34 composite catalyst for MTO reaction. *J Phys Chem Solids*, 71, 600-603.
- Chang, C.D., Silvestri, A.J. 1977. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *J Catal*, 47, 249-259.
- Chang, C.D. 1980. A kinetic model for methanol conversion to hydrocarbons. *Chem Eng Sci*, 35, 619-622.
- Chang, C.D. 1983. Hydrocarbons from Methanol. Marcel Dekker Inc, New York, USA.
- Chang, C.D., Chu, C.T.W., Socha, R.F. 1984. Methanol conversion to olefins over ZSM-5. I. Effect of temperature and zeolite SiO₂/Al₂O₃. *J Catal*, 86, 289-296.
- Chang, C.D. 1988. Mechanism of hydrocarbon formation from methanol. *Stud Surf Sci Catal*, 36, 127-143.
- Chang, C.D., Hellring, S.D., Pearson, J.A. 1989. On the existence and role of free radicals in methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5. I. Inhibition by NO. *J Catal*, 115, 282-285.
- Charghand, M., Haghghi, M., Aghamohammadi, S. 2014. The beneficial use of ultrasound in synthesis of nanostructured Ce-doped SAPO-34 used in methanol conversion to light olefins. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1827-1838.
- Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence (www.icis.com).
- Chen, N.Y., Garwood, W.E. 1978. Some catalytic properties of ZSM-5, a new shape selective zeolite. *J Catal*, 52, 453-458.

- Chen, N.Y., Reagan, W.J. 1979. Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts. *J Catal*, 59, 123-129.
- Chen, J., Thomas, J.M., Wright, P.A., Townsend, R.P. 1994. Silicoaluminophosphate number eighteen (SAPO-18): a new microporous solid acid catalyst. *Catal Lett*, 28, 241-248.
- 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. *Microp Mesop Mater*, 29, 191-203.
- Chen, J.Q., Bozzano, A., Glover, B., Fuglerud, T., Kvisle, S. 2005. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catal Today*, 106, 103-107.
- Chen, D., Grønvdal, A., Moljord, K., Holmen, A. 2007. Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: Reaction network and deactivation kinetics. *Ind Eng Chem Res*, 46, 4116-4123.
- Chen, D., Moljord, K., Holmen, A. 2012. A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts. *Microp Mesop Mater*, 164, 239-250.
- Chen, J., Li, J., Wei, Y., Yuan, C., Li, B., Xu, S., Zhou, Y., Wang, J., Zhang, M., Liu, Z. 2014a. Spatial confinement effects of cage-type SAPO molecular Sieve on product distribution and coke formation in methanol-to-olefin reaction. *Catal Commun*, 46, 36-40.
- Chen, K., Damron, J., Pearson, C., Resasco, D., Zhang, L., White, J.L. 2014b. Zeolite catalysis: Water can dramatically increase or suppress alkane C-H bond activation. *ACS Catal*, 4, 3039-3044.
- Cheung, P., Bhan, A., Sunley, G.J., Iglesia, E. 2006. Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites. *Angewandte Chemie - Int Ed*, 45, 1617-1620.
- Choudhary, V.R., Banerjee, S., Panjala, D. 2002. Product distribution in the aromatization of dilute ethene over H-GaAlMFI zeolite: Effect of space velocity. *Microp Mesop Mater*, 51, 203-210.
- Clarke, J.K.A., Darcy, R., Hegarty, B.F., O'Donoghue, E., Amir-Ebrahimi, V., Rooney, J.J. 1986. Free radicals in dimethyl ether on H-ZSM-5 zeolite. A novel dimension of heterogeneous catalysis. *J Chem Soc, Chem Commun*, 5, 425-426.
- Coley, D. 2003. An Introduction to Generic Algorithms for Scientist and Engineer. World Scientific, Singapore.

- Constantinides, A., Mostoufi, N. 1999. Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications. New Jersey, Prentice Hall.
- Corella, J., Adanez, J., Monzon, A. 1988. Some intrinsic kinetic equations and deactivation mechanisms leading to deactivation curves with a residual activity. *Ind Eng Chem Rev*, 27, 375-381.
- Corma, A., Mengual, J., Miguel, P.J. 2012. 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*, 417-418, 220-235.
- Cui, Y., Zhang, Q., He, J., Wang, Y., Wei, F. 2013. Pore-structure-mediated hierarchical SAPO-34: Facile synthesis, tunable nanostructure, and catalysis applications for the conversion of dimethyl ether into olefins. *Particuology*, 11, 468-474.
- Dahl, I.M., Kolboe, S. 1993. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34. *Catal Lett*, 20, 329-336.
- Dahl, I.M., Kolboe, S. 1994. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34. I. Isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and methanol. *J Catal*, 149, 458-464.
- Datka, J., Piwowarska, Z. 1988. Acid properties of NaHZSM-5 zeolites of various Si/Al ratios and of NaHZSM-11 zeolite studied by I.R. spectroscopy. *Zeolites*, 8, 30-34.
- de Boer, J.H., Linsen, B.G., Osinga, T.J. 1965. Studies on pore systems in catalysts: VI. The universal t curve. *J Catal*, 4, 643-648.
- Decolatti, H.P., Dalla Costa, B.O., Querini, C.A. 2015. Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. *Microsp Mesop Mater*, 204, 180-189.
- Dejaifve, P., Auroux, A., Gravelle, P.C., Védrine, J.C., Gabelica, Z., Derouane, E.G. 1981. Methanol conversion on acidic ZSM-5, offretite, and mordenite zeolites: A comparative study of the formation and stability of coke deposits. *J Catal*, 70, 123-136.
- Diban, N., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A.T. 2013a. Influence of the membrane properties on the catalytic production of dimethyl ether with in situ water removal for the successful capture of CO₂. *Chem Eng J*, 234, 140-148.

Diban, N., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Urriaga, A., Ortiz, I. 2013b. Membrane reactors for in situ water removal: A review of applications. *Ind Eng Chem Res*, 52, 10342-10354.

Ding, W., Klumpp, M., Lee, S., Reuß, S., Al-Thabaiti, S.A., Pfeifer, P., Schwieger, W., Dittmeyer, R. 2015. Simulation of one-stage dimethyl ether synthesis over a core-shell catalyst. *Chemie-Ingenieur-Technik*, doi: 10.1002/cite.201400157.

Elordi, G., Lopez, G., Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J. 2007. Product distribution modelling in the thermal pyrolysis of high density polyethylene. *J Hazard Mater*, 144, 708-714.

Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J. 2011a. Continuous polyolefin cracking on an HZSM-5 zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor. *Ind Eng Chem Res*, 50, 6061-6070.

Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Castaño, P., Bilbao, J. 2011b. Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, H-BETA and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Appl Catal B: Environ*, 102, 224-231.

Emeis, C.A. 1993. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *J Catal*, 141, 347-354.

Epelde, E. 2013. Proceso Catalítico de Interconversión de Olefinas con Intensificación de Propileno. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao.

Epelde, E., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G. 2014a. Modifications in the HZSM-5 zeolite for the selective transformation of ethylene into propylene. *Appl Catal A: Gen*, 479, 17-25.

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

Epelde, E., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J., Aguayo, A.T. 2014c. Intensifying propylene production by 1-butene transformation on a K modified HZSM-5 zeolite-catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 53, 4614-4622.

Epelde, E., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G. 2014d. Kinetic model for the transformation of 1-butene on a K-modified HZSM-5 catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 53, 10599-10607.

Ereña, J., Garoña, R., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J. 2005a. Direct synthesis of dimethyl ether from (H₂+CO) and (H₂+CO₂) feeds. Effect of feed composition. *Int J Chem Reactor Eng*, 3, 17.

Ereña, J., Garoña, R., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J. 2005b. Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 bifunctional catalyst. *Catal Today*, 107-108, 467-473.

Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T. 2008. Deactivation of a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the synthesis of dimethyl ether. *Ind Eng Chem Res*, 47, 2238-2247.

Ereña, J., Sierra, I., Aguayo, A.T., Ateka, A., Olazar, M., Bilbao, J. 2011. Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from (H₂+CO₂) by considering catalyst deactivation. *Chem Eng J*, 174, 660-667.

Ereña, J., Vicente, J., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J. 2013a. Effect of combining metallic and acid functions in CZA/HZSM-5 desilicated zeolite catalysts on the DME steam reforming in a fluidized bed. *Int J Hydrogen Energy*, 38, 10019-10028.

Ereña, J., Vicente, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G. 2013b. Kinetic behaviour of catalysts with different CuO-ZnO-Al₂O₃ metallic function compositions in DME steam reforming in a fluidized bed. *Appl Catal B: Environ*, 142-143, 315-322.

Faungnawakij, K., Tanaka, Y., Shimoda, N., Fukunaga, T., Kawashima, S., Kikuchi, R., Eguchi, K. 2006. Influence of solid-acid catalysts on steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether for hydrogen production. *Appl Catal A: Gen*, 304, 40-48.

Faungnawakij, K., Kikuchi, R., Matsui, T., Fukunaga, T., Eguchi, K. 2007a. A comparative study of solid acids in hydrolysis and steam reforming of dimethyl ether. *Appl Catal A: Gen*, 333, 114-121.

Faungnawakij, K., Tanaka, Y., Shimoda, N., Fukunaga, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. 2007b. Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina. *Appl Catal B: Environ*, 74, 144-151.

Faungnawakij, K., Shimoda, N., Fukunaga, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. 2008a. Cu-based spinel catalysts CuB₂O₄ (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe_{0.75}Mn_{0.25}) for steam reforming of dimethyl ether. *Appl Catal A: Gen*, 341, 139-145.

Faungnawakij, K., Fukunaga, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. 2008b. Deactivation and regeneration behaviors of copper spinel-alumina composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether. *J Catal*, 256, 37-44.

Faungnawakij, K., Shimoda, N., Viriya-empikul, N., Kikuchi, R., Eguchi, K. 2010. Limiting mechanisms in catalytic steam reforming of dimethyl ether. *Appl Catal B: Environ*, 97, 21-27.

Feng, D., Wang, Y., Wang, D., Wang, J. 2009. Steam reforming of dimethyl ether over CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂+ZSM-5: A kinetic study. *Chem Eng J*, 146, 477-485.

Fleisch, T.H., Basu, A., Gradassi, M.J., Masin, J.G. 1997. Dimethyl ether: A fuel for the 21st century. *Stud Surf Sci Catal*, 107, 117-125.

Fleisch, T.H., Basu, A., Sills, R.A. 2012. Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond. *J Nat Gas Sci Eng*, 9, 94-107.

Forester, T.R., Wong, S.T., Howe, R.F. 1986. In situ Fourier transform I.R. observation of methylating species in ZSM-5. *J Chem Soc, Chem Commun*, 21, 1611-1613.

Forester, T.R., Howe, R.F. 1987. In situ FTIR studies of methanol and dimethyl ether in ZSM-5. *J Amer Chem Soc*, 109, 5076-5082.

Frache, A., Gianotti, E., Marchese, L. 2003. Spectroscopic characterisation of microporous aluminophosphate materials with potential application in environmental catalysis. *Catal Today*, 77, 371-384.

Freiding, J., Kraushaar-Czarnetzki, B. 2011. Novel extruded fixed-bed MTO catalysts with high olefin selectivity and high resistance against coke deactivation. *Appl Catal A: Gen*, 391, 254-260.

Galadima, A., Muraza, O. 2015. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review. *J Ind Eng Chem*, doi: 10.1016/j.jiec.2015.03.030.

Gamero, M. 2013. Transformación Catalítica de Metano en Olefinas Ligeras (Vía Clorometano). Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao.

Gamero, M., Aguayo, A.T., Ateka, A., Pérez-Uriarte, P., Gayubo, A.G., Bilbao, J. 2015. Role of shape selectivity and acidity of the catalysts in the transformation of chloromethane into light olefins. *Ind Eng Chem Res*, en prensa.

Ganesh, I. 2013. Conversion of carbon dioxide into several potential chemical commodities following different pathways - A review. *Mater Sci Forum*, 764, 1-82.

- García-Trenco, A., Valencia, S., Martínez, A. 2013. The impact of zeolite pore structure on the catalytic behavior of CuZnAl/zeolite hybrid catalysts for the direct DME synthesis. *Appl Catal A: Gen*, 468, 102-111.
- Gascón, J., Téllez, C., Herguido, J., Menéndez, M. 2003. Propane dehydrogenation over a Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst: transient kinetic modeling of propene and coke formation. *Appl Catal A: Gen*, 248, 105-116.
- Gascón, J., Téllez, C., Herguido, J., Menéndez, M. 2005. A two-zone fluidized bed reactor for catalytic propane dehydrogenation. *Chem Eng J*, 106, 91-96.
- Gayubo, A.G., Benito, P.L., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. 1996. Relationship between surface acidity and activity of catalysts in the transformation of methanol into hydrocarbons. *J Chem Technol Biotechnol*, 65, 186-192.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Sanchez Del Campo, A.E., Benito, P.L., Bilbao, J. 1999. The role of water on the attenuation of coke deactivation of a SAPO-34 catalyst in the transformation of methanol into olefins. *Stud Surf Sci Catal*, 126, 129-136.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Sánchez Del Campo, A.E., Tarrío, A.M., Bilbao, J. 2000. Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 39, 292-300.
- Gayubo, A.G., Tarrío, A.M., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. 2001. Kinetic modelling of the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on a HZSM-5 zeolite. *Ind Eng Chem Res*, 40, 3467-3474.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Morán, A.L., Olazar, M., Bilbao, J. 2002. Role of water in the kinetic modeling of catalyst deactivation in the MTG process. *AIChE J*, 48, 1561-1571.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Vivanco, R., Bilbao, J. 2003. Kinetics of the irreversible deactivation of the HZSM-5 catalyst in the MTO process. *Chem Eng Sci*, 58, 5239-5249.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Castilla, M., Moran, A.L., Bilbao, J. 2004. Role of water in the kinetic modeling of methanol transformation into hydrocarbons on HZSM-5 zeolite. *Chem Eng Commun*, 191, 944-967.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Alonso, A., Atutxa, A., Bilbao, J. 2005a. Reaction scheme and kinetic modelling for the MTO process over a SAPO-18 catalyst. *Catal Today*, 106, 112-117.
- Gayubo, A.G., Vivanco, R., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T. 2005b. Kinetic behavior of the SAPO-18 catalyst in the transformation of methanol into olefins. *Ind Eng Chem Res*, 44, 6605-6614.

Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Alonso, A., Bilbao, J. 2007. Kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on a silicoaluminophosphate (SAPO-18) catalyst by considering deactivation and the formation of individual olefins. *Ind Eng Chem Res*, 46, 1981-1989.

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

Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. 2010a. Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons. *Fuel*, 89, 3365-3372.

Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J. 2010b. Selective production of olefins from bioethanol on HZSM-5 zeolite catalysts treated with NaOH. *Appl Catal B: Environ*, 97, 299-306.

Gayubo, A.G., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. 2010c. Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation. *J Chem Tech Biotechnol*, 85, 132-144.

Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J. 2010d. Kinetic model for the transformation of bioethanol into olefins over a HZSM-5 zeolite treated with alkali. *Ind Eng Chem Res*, 49, 10836-10844.

Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. 2011. Kinetic modelling for the transformation of bioethanol into olefins on a hydrothermally stable Ni-HZSM-5 catalyst considering the deactivation by coke. *Chem Eng J*, 167, 262-277.

Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J. 2012. Deactivation kinetics of a HZSM-5 zeolite catalyst treated with alkali for the transformation of bio-ethanol into hydrocarbons. *AIChE J*, 58, 526-537.

Ghavipour, M., Behbahani, R.M., Moradi, G.R., Soleimanimehr, A. 2013. Methanol dehydration over alkali-modified H-ZSM-5; Effect of temperature and water dilution on products distribution. *Fuel*, 113, 310-317.

Ghavipour, M., Behbahani, R.M., Rostami, R.B., Lemraski, A.S. 2014. Methanol/dimethyl ether to light olefins over SAPO-34: Comprehensive comparison of the products distribution and catalyst performance. *J Nat Gas Sci Eng*, 21, 532-539.

Greg, S.S., Sing, K.S.W. 1982. Adsorption Surface Area and Porosity. Academic Press, Londres.

- Guisnet, M., Gnep, N.S., Morin, S. 2000. Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts. *Microsp Mesop Mater*, 35-36, 47-59.
- Guisnet, M., Magnoux, P. 2001. Organic chemistry of coke formation. *Appl Catal A: Gen*, 212, 83-96.
- Haag, W.O., Dessau, R.M., Lago, R.M. 1991. Kinetics and Mechanism of Paraffin Cracking with Zeolite Catalysts. *Stud Surf Sci Catal*, 60, 255-265.
- Hajimirzaee, S., Ainte, M., Soltani, B., Behbahani, R.M., Leeke, G.A., Wood, J. 2015. Dehydration of methanol to light olefins upon zeolite/alumina catalysts: Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification. *Chem Eng Res Des*, 93, 541-553.
- Hassanpour, S., Yaripour, F., Taghizadeh, M. 2010. Performance of modified H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether. *Fuel Proces Technol*, 91, 1212-1221.
- Hirota, Y., Murata, K., Miyamoto, M., Egashira, Y., Nishiyama, N. 2010. Light olefins synthesis from methanol and dimethylether over SAPO-34 nanocrystals. *Catal Lett*, 140, 22-26.
- Hocevar, S., Summers, W. 2008. Hydrogen Production in Hydrogen Technology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 15-79.
- Homs, N., Toyir, J., De La Piscina, P.R. 2013. Catalytic Processes for Activation of CO₂. *New Future Develop Catal*, 1-26.
- Houdek, M., Andersen, J. 2005. "On-purpose" propylene technology developments - Part 1. *Hydrocarbon Asia*, 15, 34-39.
- Hu, Y., Nie, Z., Fang, D. 2008. Simulation and model design of pipe-shell reactor for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas. *J Nat Gas Chem*, 17, 195-200.
- Hu, H., Ying, W., Fang, D. 2010. Reaction and deactivation kinetics of methanol-to-olefins process based on a special TGA reactor. *J Nat Gas Chem*, 19, 409-416.
- Huang, S., Liu, S., Xin, W., Xie, S., Wang, Q., Xu, L. 2006. Effect of reaction temperature and pressure on the metathesis reaction between ethene and 2-butene to propene on the WO₃/Al₂O₃-HY catalyst. *J Nat Gas Chem*, 15, 93-99.
- Hutchings, G.J., Hunter, R. 1990. Hydrocarbon formation from methanol and dimethyl ether: a review of the experimental observations concerning the mechanism of formation of the primary products. *CatalToday*, 6, 279-306.

Ibañez, M., Artetxe, M., Lopez, G., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M., Castaño, P. 2014. Identification of the coke deposited on an HZSM-5 zeolite catalyst during the sequenced pyrolysis-cracking of HDPE. *Appl Catal B: Environ*, 148-149, 436-445.

Ibañez, M.; Gamero, M.; Ruiz-Martínez, J.; Weckhuysen, B.M.; Aguayo, A.T.; Bilbao, J.; Castaño, P. 2015. Simultaneous coking and dealuminating of the HZSM-5 catalyst used in the transformation of chloromethane to olefins. *J Catal*, en prensa.

Ilias, S., Bhan, A. 2012. Tuning the selectivity of methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5 by co-processing olefin or aromatic compounds. *J Catal*, 290, 186-192.

Ilias, S., Bhan, A. 2013. Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons. *ACS Catal*, 3, 18-31.

Ilias, S., Khare, R., Malek, A., Bhan, A. 2013. A descriptor for the relative propagation of the aromatic- and olefin-based cycles in methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5. *J Catal*, 303, 135-140.

Ilias, S., Bhan, A. 2014. The mechanism of aromatic dealkylation in methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5: What are the aromatic precursors to light olefins?. *J Catal*, 311, 6-16.

Inaba, M., Murata, K., Takahara, I., Inoue, K.I. 2013. Production of C₃₊ olefins and propylene from ethanol by Zr-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts. *Adv Mater Sci Eng*, doi: 10.1155/2012/293485.

Jang, H.G., Min, H.K., Lee, J.K., Hong, S.B., Seo, G. 2012. SAPO-34 and ZSM-5 nanocrystals' size effects on their catalysis of methanol-to-olefin reactions. *Appl Catal A: Gen*, 437-438, 120-130.

Jang, H.G., Min, H.K., Hong, S.B., Seo, G. 2013. Tetramethylbenzenium radical cations as major active intermediates of methanol-to-olefin conversions over phosphorous-modified HZSM-5 zeolites. *J Catal*, 299, 240-248.

Jang, H.G., Ha, K., Kim, J.H., Sugi, Y., Seo, G. 2014. Ceria and lanthana as blocking modifiers for the external surface of MFI zeolite. *Appl Catal A: Gen*, 476, 175-185.

Jian-ming, M., Zhang, Q., Xie, H., Pan, J., Tan, Y., Han, Y. 2011. Effects of reaction atmosphere on dimethyl ether conversion to propylene process over Ca/ZSM-5. *J Fuel Chem Technol*, 39, 42-46.

Jiang, Y., Hunger, M., Wang, W. 2006. On the reactivity of surface methoxy species in acidic zeolites. *J Amer Chem Soc*, 128, 11679-11692.

- Jiang, Y., Huang, J., Reddy Marthala, V.R., Ooi, Y.S., Weitkamp, J., Hunger, M. 2007. In situ MAS NMR-UV/Vis investigation of H-SAPO-34 catalysts partially coked in the methanol-to-olefin conversion under continuous-flow conditions and of their regeneration. *Microp Mesop Mater*, 105, 132-139.
- Jiang, G., Zhang, L., Zhao, Z., Zhou, X., Duan, A., Xu, C., Gao, J. 2008. Highly effective P-modified HZSM-5 catalyst for the cracking of C4 alkanes to produce light olefins. *Appl Catal A: Gen*, 340, 176-182.
- Jiao, M., Fan, S., Zhang, J., Su, X., Zhao, T.S. 2014. Methanol-to-olefins over FeHZSM-5: Further transformation of products. *Catal Commun*, 56, 153-156.
- Jie, L., Shenghua, L., Yi, L., Yanju, W., Guangle, L., Zan, Z. 2010. Regulated and nonregulated emissions from a dimethyl ether powered compression ignition engine. *Energy Fuels*, 24, 2465-2469.
- Jin, D., Zhu, B., Hou, Z., Fei, J., Lou, H., Zheng, X. 2007. Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu-Mn-Zn catalysts. *Fuel*, 86, 2707-2713.
- Jung, J., Kim, T., Seo, G. 2004. Catalytic cracking of n-octane over zeolites with different pore structures and acidities. *Korean J Chem Eng*, 21, 777-781.
- Jung, J.S., Park, J.W., Seo, G. 2005. Catalytic cracking of n-octane over alkali-treated MFI zeolites. *Appl Catal A: Gen*, 288, 149-157.
- Kaarsholm, M., Joensen, F., Nerlov, J., Cenni, R., Chaouki, J., Patience, G.S. 2007. Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO. *Chem Eng Sci*, 62, 5527-5532.
- Kaiser, S.W. 1985a. Methanol conversion to light olefins over silicoaluminophosphate molecular-sieves. *Arabian J Sci Eng*, 10, 361-366.
- Kaiser, S.W. 1985b. Production of light olefins. U.S.A, 4.449.327.
- Kaminsky, W., Marszalek, J., Ciolkowska, A. 2008. Renewable energy source-Dehydrated ethanol. *Chem Eng J*, 135, 95-102.
- Kawabata, T., Matsuoka, H., Shishido, T., Li, D., Tian, Y., Sano, T., Takehira, K. 2006. Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst prepared by homogeneous precipitation. *Appl Catal A: Gen*, 308, 82-90.
- Khademi, M. H., Farsi, M., Rahimpour, M.R., Jahanmiri, A. 2011. DME synthesis and cyclohexane dehydrogenation reaction in an optimized thermally coupled reactor. *Chem Eng Proces: Process Intensif*, 50, 113-123.

Khadzhiev, S.N., Kolesnichenko, N.V., Ezhova, N.N. 2008. Manufacturing of lower olefins from natural gas through methanol and its derivatives (review). *Petrol Chem*, 48, 325-334.

Kim, J.H., Park, M.J., Kim, S.J., Joo, O.S., Jung, K.D. 2004. DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5. *Appl Catal A: Gen*, 264, 37-41.

Kim, E. J., Park, N.K., Han, G.B., Ryu, S.O., Lee, T.J. 2006. A reactivity test of Cu-Zn-based catalysts prepared with various precursors and precipitates for the direct synthesis of DME. *Process Saf Environ Prot*, 84, 469-475.

Kim, M.Y., Yoon, S.H., Ryu, B.W., Lee, C.S. 2008a. Combustion and emission characteristics of DME as an alternative fuel for compression ignition engines with a high pressure injection system. *Fuel*, 87, 2779-2786.

Kim, H.J., Suh, H.K., Lee, C.S. 2008b. Numerical and experimental study on the comparison between diesel and dimethyl ether (DME) spray behaviors according to combustion chamber shape. *Energy Fuels*, 22, 2851-2860.

Kissin, Y.V. 1998. Primary products in hydrocarbon cracking over solid acidic catalysts under very mild conditions: Relation to cracking mechanism. *J Catal*, 180, 101-105.

Kletting, P., Glatting, G. 2009. Model selection for time-activity curves: The corrected Akaike information criterion and the F-test. *Zeitschrift für Medizinische Physik*, 19, 200-206.

Koempel, H., Liebner, W. 2007. Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation. *Stud Surf Sci Catal*, 167, 261-267.

Kolesnichenko, N.V., Yashina, O.V., Markova, N.A., Biryukova, E.N., Goryainova, T.I., Kulumbegov, R.V., Khadzhiev, S.N., Kitaev, L.E., Yushchenko, V.V. 2009. Conversion of dimethyl ether into C2-C4 olefins on zeolite catalysts. *Petrol Chem*, 49, 42-46.

Kolesnichenko, N.V., Goryainova, T.I., Biryukova, E.N., Yashina, O.V., Khadzhiev, S.N. 2011. Synthesis of lower olefins from dimethyl ether in the presence of zeolite catalysts modified with rhodium compounds. *Petrol Chem*, 51, 55-60.

Kotrel, S., Knözinger, H., Gates, B.C. 2000. The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes. *Microp Mesop Mater*, 35-36, 11-20.

Krannila, H., Haag, W.O., Gates, B.C. 1992. Monomolecular and bimolecular mechanisms of paraffin cracking: n-butane cracking catalyzed by HZSM-5. *J Catal*, 135, 115-124.

- Kumar, M., Srivastava, V.C. 2010. Simulation of a fluidized-bed reactor for dimethyl ether synthesis. *Chem Eng Tech*, 33, 1967-1978.
- Landalv, I., Gebart, R., Marke, B., Granberg, F., Furusjo, E., Lownertz, P., Ohrman, O.G.W., Sørensen, E.L., Salomonsson, P. 2014. Two years experience of the BioDME project - A complete wood to wheel concept. *Environ Progress Sust Energy*, 33, 744-750.
- Larson, E.D., Yang, H. 2004. Dimethyl ether (DME) from coal as a household cooking fuel in China. *Energy Sust Dev*, 8, 115-126.
- Le Minh, C., Li, C., Brown, T.C., Bartholomew, C.H., Fuentes, G.A. 1997. Kinetics of coke combustion during temperature-programmed oxidation of deactivated cracking catalysts. *Stud Surf Sci Catal*, 111, 383-390.
- Le Van Mao, R., Muntasar, A., Yan, H., Zhao, Q. 2009. Catalytic Cracking of Heavy Olefins into Propylene, Ethylene and Other Light Olefins. *Catal Lett*, 130, 86-92.
- Lee, S., Oh, S., Choi, Y. 2009. Performance and emission characteristics of an SI engine operated with DME blended LPG fuel. *Fuel*, 88, 1009-1015.
- Lee, J., Hong, U.G., Hwang, S., Youn, M.H., Song, I.K. 2013. Catalytic cracking of C 5 raffinate to light olefins over lanthanum-containing phosphorous-modified porous ZSM-5: Effect of lanthanum content. *Fuel Process Technol*, 109, 189-195.
- Lee, S.G., Kim, H.S., Kim, Y.H., Kang, E.J., Lee, D.H., Park, C.S. 2014. Dimethyl ether conversion to light olefins over the SAPO-34/ZrO₂ composite catalysts with high lifetime. *J Ind Eng Chem*, 20, 61-67.
- Lefevre, J., Gysen, M., Mullens, S., Meynen, V., Van Noyen, J. 2013. The benefit of design of support architectures for zeolite coated structured catalysts for methanol-to-olefin conversion. *Catal Today*, 216, 18-23.
- Lercher, J.A., van Santen, R.A., Vinek, H. 1994. Carbonium ion formation in zeolite catalysis. *Catal Lett*, 27, 91-96.
- Li, J., Wei, Y., Qi, Y., Tian, P., Li, B., He, Y., Chang, F., Sun, X., Liu, Z. 2011a. Conversion of methanol over H-ZSM-22: The reaction mechanism and deactivation. *Catal Today*, 164, 288-292.
- Li, J., Wei, Y., Liu, G., Qi, Y., Tian, P., Li, B., He, Y., Liu, Z. 2011b. Comparative study of MTO conversion over SAPO-34, H-ZSM-5 and H-ZSM-22: Correlating catalytic performance and reaction mechanism to zeolite topology. *Catal Today*, 171, 221-228.

- Li, Y., Zhang, M., Wang, D., Wei, F., Wang, Y. 2014a. Differences in the methanol-to-olefins reaction catalyzed by SAPO-34 with dimethyl ether as reactant. *J Catal*, 311, 281-287.
- Li, J.F., Wei, Z.H., Chen, Y.Y., Jing, B.Q., He, Y., Dong, M., Jiao, H.J., Li, X.K., Qin, Z.F., Wang, J.G., Fan, W.B. 2014b. A route to form initial hydrocarbon pool species in methanol conversion to olefins over zeolites. *J Catal*, 317, 277-283.
- Liu, Z., Sun, C., Wang, G., Wang, Q., Cai, G. 2000. New progress in R&D of lower olefin synthesis. *Fuel Proces Technol*, 62, 161-172.
- Liu, Y., Xu, Y., Lu, J. 2010. Conversion of ethanol to light olefins over ZSM-5 catalysts. *Progress Chem*, 22, 754-759.
- Liu, H., Peng, L., Xue, N., Guo, X., Ding, W., Yang, W., Xie, Z. 2012. The effects of carbonaceous species in HZSM-5 on methanol-to-olefin process. *Appl Catal A: Gen*, 421-422, 108-113.
- Liu, R.W., Qin, Z.Z., Ji, H.B., Su, T.M. 2013. Synthesis of dimethyl ether from CO₂ and H₂ using a Cu-Fe-Zr/HZSM-5 catalyst system. *Ind Eng Chem Res*, 52, 16648-16655.
- Liu, C., Wang, H., Karim, A.M., Sun, J., Wang, Y. 2014. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem Soc Rev*, 43, 7594-7623.
- Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R., Flanigen, E.M. 1984. Silicoaluminophosphate molecular sieves: Another new class of microporous crystalline inorganic solids. *J Amer Chem Soc*, 106, 6092-6093.
- Lukyanov, D.B. 1992. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on activity of HZSM-5 zeolites in the different steps of methanol conversion to hydrocarbons. *Zeolites*, 12, 287-291.
- Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B., Lu, G. 2006. The direct synthesis of dimethyl ether from syngas over hybrid catalysts with sulfate-modified γ -alumina as methanol dehydration components. *J Molec Catal A: Chem*, 250, 138-144.
- Mao, D., Xia, J., Chen, Q., Lu, G. 2009. Highly effective conversion of syngas to dimethyl ether over the hybrid catalysts containing high-silica HMC-22 zeolites. *Catal Commun*, 10, 620-624.
- Marchionna, M., Patrini, R., Sanfilippo, D., Migliavacca, G. 2008. Fundamental investigations on di-methyl ether (DME) as LPG substitute or make-up for domestic uses. *Fuel Proces Technol*, 89, 1255-1261.

- Mei, C., Wen, P., Liu, Z., Liu, H., Wang, Y., Yang, W., Xie, Z., Hua, W., Gao, Z. 2008. Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5. *J Catal*, 258, 243-249.
- Melikoglu, M. 2014. Shale gas: Analysis of its role in the global energy market. *Renew Sust Energy Rev*, 37, 460-468.
- Menges, M., Kraushaar-Czarnetzki, B. 2012. Kinetics of methanol to olefins over ALPO 4-bound ZSM-5 extrudates in a two-stage unit with dimethyl ether pre-reactor. *Microsp Mesop Mater*, 164, 172-181.
- Menon, V., Rao, M. 2012. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progr Energy Combust Sci*, 38, 522-550.
- Mier, D. 2009. Obtención de Olefinas por Transformación Catalítica de Parafinas y Metanol en un Proceso Integrado. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao.
- Mier, D., Aguayo, A.T., Gamero, M., Gayubo, A.G., Bilbao, J. 2010a. Kinetic modeling of n-butane cracking on HZSM-5 zeolite catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 49, 8415-8423.
- Mier, D., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J. 2010b. Synergies in the production of olefins by combined cracking of n-butane and methanol on a HZSM-5 zeolite catalyst. *Chem Eng J*, 160, 760-769.
- Mier, D., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. 2011. Olefin production by cofeeding methanol and n-butane: Kinetic modeling considering the deactivation of HZSM-5 zeolite. *AIChE J*, 57, 2841-2853.
- Mieville, R.L., Meyers, B.L. 1982. Measuring acidity by temperature-programmed desorption. *J Catal*, 74, 196-198.
- Migliori, M., Aloise, A., Giordano, G. 2014. Methanol to dimethylether on H-MFI catalyst: The influence of the Si/Al ratio on kinetic parameters. *Catal Today*, 227, 138-143.
- Mihail, R., Straja, S., Maia, G., Musca, G., Pop, G. 1983. Kinetic model for methanol conversion to olefins. *Ind Eng Chem Process Design Develop*, 22, 532-538.
- Miller, R.B., Niccum, P.K., Claude, A., Silverman, M.A., Bhore, N.A., Chitnis, G.K., McCarthy, S.J, Liu, K. 1998. MAXOFIN: A novel FCC process for maximizing light olefins using a new generation ZSM-5 additive. *NPRA Annual Meeting*, San Francisco, California, U.S.A.

Miracca, I., Piovesan, L. 1999. Light paraffins dehydrogenation in a fluidized bed reactor. *Catal Today*, 52, 259-269.

Mol, J.C. 2004. Industrial applications of olefin metathesis. *J Mol Catal A: Chem*, 213, 39-45.

Montesinos, H., Julián, I., Herguido, J., Menéndez, M. 2015. Effect of the presence of light hydrocarbon mixtures on hydrogen permeance through Pd-Ag alloyed membranes. *Int J Hydrogen Energy*, 40, 3462-3471.

Moradi, G.R., Nosrati, S., Yaripour, F. 2007. Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. *Catal Commun*, 8, 598-606.

Moradi, G.R., Nazari, M., Yaripour, F. 2008. The interaction effects of dehydration function on catalytic performance and properties of hybrid catalysts upon LPDME process. *Fuel Proces Technol*, 89, 1287-1296.

Morán, A.L. 2002. Progresos en el Modelado Cinético de los Procesos MTG y MTO y de la Desactivación del Catalizador. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao.

Mores, D., Stavitski, E., Kox, M.H.F., Kornatowski, J., Olsbye, U., Weckhuysen, B.M. 2008. Space- And time-resolved in-situ spectroscopy on the coke formation in molecular sieves: Methanol-to-olefin conversion over H-ZSM-5 and H-SAPO-34. *Chem - A European J*, 14, 11320-11327.

Müller, S., Liu, Y., Vishnuvarthan, M., Sun, X., Van Veen, A.C., Haller, G.L., Sanchez-Sanchez, M., Lercher, J.A. 2015. Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins. *J Catal*, 325, 48-59.

Nampi, P.P., Ghosh, S., Warriar, K.G. 2011. Calcination and associated structural modifications in boehmite and their influence on high temperature densification of alumina. *Ceramics Int*, 37, 3329-3334.

Narbeshuber, T.F., Vinek, H., Lercher, J.A. 1995. Monomolecular conversion of light alkanes over H-ZSM-5. *J Catal*, 157, 388-395.

Nie, R., Lei, H., Pan, S., Wang, L., Fei, J., Hou, Z. 2012. Core-shell structured CuO-ZnO@H-ZSM-5 catalysts for CO hydrogenation to dimethyl ether. *Fuel*, 96, 419-425.

Nilsen, M.H., Svelle, S., Aravinthan, S., Olsbye, U. 2009. The conversion of chloromethane to light olefins over SAPO-34: The influence of dichloromethane addition. *Appl Catal A: Gen*, 367, 23-31.

- Obrzut, D.L., Adekkanattu, P.M., Thundimadathil, J., Liu, J., Dubois, D.R., Guin, J.A. 2003. Reducing methane formation in methanol to olefins reaction on metal impregnated SAPO-34 molecular sieve. *Reac Kinet Catal Lett*, 80, 113–121.
- Olah, G.A., Goeppert, A., Prakash, G.K.S. 2009. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *J Organic Chem*, 74, 487-498.
- Olajire, A.A. 2013. Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes. *J CO₂ Utilization*, 3-4, 74-92
- Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J., Barona, A. 2000. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst. *AICHE J*, 46, 1025-1033.
- Olazar, M., Lopez, G., Arabiourrutia, M., Elordi, G., Aguado, R., Bilbao, J. 2008. Kinetic modelling of tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *J Anal Appl Pyrolysis*, 81, 127-132.
- Olsbye, U., Saure, O.V., Muddada, N.B., Bordiga, S., Lamberti, C., Nilsen, M.H., Lillerud, K.P., Svelle, S. 2011. Methane conversion to light olefins - How does the methyl halide route differ from the methanol to olefins (MTO) route? *Catal Today*, 171, 211-220.
- Oberon Fuels (www.oberon.fuels.com). Fecha de consulta: Mayo 2015.
- Olsbye, U., Svelle, S., Børgen, M., Beato, P., Janssens, T.V.W., Joensen, F., Bordiga, S., Lillerud, K.P. 2012. Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity. *Angew Chem Int*, 51, 5810-5831.
- Omata, K., Yamazaki, Y., Watanabe, Y., Kodama, K., Yamada, M. 2009. Artificial neural network (ann)-aided optimization of zsm-5 catalyst for the dimethyl ether to olefin (DTO) reaction from neat dimethyl ether (dme). *Ind Eng Chem Res*, 48, 6256-6261.
- Ono, Y., Mori, T. 1981. Mechanism of methanol conversion into hydrocarbons over ZSM-5 zeolite. *J Chem Soc, Farad Trans 1: Phys Chem in Cond Phases*, 77, 2209-2221.
- Ortega, J.M., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Benito, P.L., Bilbao, J. 1997. Role of coke characteristics in the regeneration of a catalyst for the MTG process. *Ind Engin Chem Res*, 36, 60-66.
- Park, T.Y., Froment, G.F. 2001a. Kinetic modeling of the methanol to olefins process. 1. Model formulation. *Ind Eng Chem Res*, 40, 4172-4186.

- Park, T.Y., Froment, G.F. 2001b. Kinetic modeling of the methanol to olefins process. 2. Experimental results, model discrimination, and parameter estimation. *Ind Eng Chem Res*, 40, 4187-4196.
- Park, J.W., Lee, J.Y., Kim, K.S., Hong, S.B., Seo, G. 2008. Effects of cage shape and size of 8-membered ring molecular sieves on their deactivation in methanol-to-olefin (MTO) reactions. *Appl Catal A: Gen*, 339, 36-44.
- Park, Y-K., Lee, C., Kang, N., Choi, W., Choi, S., Oh, S., Park, D. 2010. Catalytic cracking of lower-valued hydrocarbons for producing light olefins. *Catal Surv from Asia*, 14, 75-84.
- Park, S., Watanabe, Y., Nishita, Y., Fukuoka, T., Inagaki, S., Kubota, Y. 2014. Catalytic conversion of dimethyl ether into propylene over MCM-68 zeolite. *J Catal*, 319, 265-273.
- Parkash, S. 2010. Petroleum Fuels Manufacturing Handbook. McGraw Hill. Nueva York.
- Passamonti, F.J., Sedran, U. 2012. Recycling of waste plastics into fuels. LDPE conversion in FCC. *Appl Catal B: Environ*, 125, 499-506.
- Pereira, C., Gorte, R.J. 1992. Method for distinguishing Brønsted-acid sites in mixtures of H-ZSM-5, H-Y and silica-alumina. *Appl Catal A, Gen*, 90, 145-157.
- Phung, T.K., Busca, G. 2015. Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths. *Chem Eng J*, 272, 92-101.
- Phung, T.K., Hernández, L.P., Lagazzo, A., Busca, G. 2015. Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects. *Appl Catal A: Gen*, 493, 77-89.
- Pinkaew, K., Yang, G., Vitidsant, T., Jin, Y., Zeng, C., Yoneyama, Y., Tsubaki, N. 2013. A new core-shell-like capsule catalyst with SAPO-46 zeolite shell encapsulated Cr/ZnO for the controlled tandem synthesis of dimethyl ether from syngas. *Fuel*, 111, 727-732.
- Pisarenko, E.V., Pisarenko, V.N. 2008. Kinetics of the reaction of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether. *Theoret Found Chem Eng*, 42, 822-831.
- Popa, A.F., Rossignol, S., Kappenstein, C. 2002. Influence of drying technique on silicon insertion into gamma-alumina and consequences for the homogeneity and thermal stability of silica alumina aquagels. *J Mater Chem*, 12, 2866-2868.
- Posada, J.A., Patel, A.D., Roes, A., Blok, K., Faaij, A.P.C., Patel, M.K. 2013. Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary

sustainability assessment of 12 bioethanol-based products. *Biores Technol*, 135, 490-499.

Qi, G.X., Fei, J.H., Zheng, X.M., Hou, Z.Y. 2001. DME synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu-Mo/HZSM-5. *Catal Lett*, 72, 121-124.

Qin, Z.Z., Su, T.M., Ji, H.B., Jiang, Y.X., Liu, R.W., Chen, J.H. 2015. Experimental and theoretical study of the intrinsic kinetics for dimethyl ether synthesis from CO₂/over Cu-Fe-Zr/HZSM-5. *AIChE J*, 61, 1613-1627.

Rahimi, N., Karimzadeh, R. 2011. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl Catal A: Gen*, 398, 1-17.

Ramirez, A.Y. 2012. A Model Prediction of Olefin Production and Coke Deposition During Thermal Cracking of Light Hydrocarbons. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

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

Restrepo, G., Weckert, M., Brüggeman, R., Gerstmann, S., Frank, H. 2008. Ranking of refrigerants. *Environ Sci Technol*, 42, 2925-2930.

Rodionov, A.S., Shirobokova, G.N., Bondarenko, G.N., Pavlyuk, Y.V., Kolesnichenko, N.V., Batova, T.I., Khivrich, E.N., Khadzhev, S.N. 2013. An in situ study of dimethyl ether conversion over HZSM-5/Al₂O₃ zeolite catalysts by high-temperature diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy. *Petrol Chem*, 53, 316-321.

Rostami, R.B., Ghavipour, M., Behbahani, R.M., Aghajafari, A. 2014. Improvement of SAPO-34 performance in MTO reaction by utilizing mixed-template catalyst synthesis method. *J Nat Gas Sci Eng*, 20, 312-318.

Sadeghpour, P., Haghghi, M. 2015. DEA/TEAOH templated synthesis and characterization of nanostructured NiAPSO-34 particles: Effect of single and mixed templates on catalyst properties and performance in the methanol to olefin reaction. *Particulology*, 19, 69-81.

Sadrameli, S.M. 2015. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review. *Fuel*, 140, 102-115.

Salmasi, M., Fatemi, S., Najafabadi, A.T. 2011. Improvement of light olefins selectivity and catalyst lifetime in MTO reaction; using Ni and Mg-modified SAPO-34 synthesized by combination of two templates. *J Ind Eng Chem*, 17, 755-761.

- Sanfilippo, D., Miracca, I. 2006. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering. *Catal Today*, 111, 133-139.
- Sciarra, J.J., Sciarra, C.J. 2000. Encyclopedia of Chemicals Technology. John Wiley. Nueva York.
- Sedighi, M., Keyvanloo, K., Towfighi, J. 2013. Kinetic study of steam catalytic cracking of naphtha on a Fe/ZSM-5 catalyst. *Fuel*, 109, 432-438.
- Sedighi, M., Bahrami, H., Towfighi, J. 2014. Kinetic modeling formulation of the methanol to olefin process: Parameter estimation. *J Ind Eng Chem*, 20, 3108-3114.
- Sedran, U., Mahay, A., de Lasa, H.I. 1990. Modelling methanol conversion to hydrocarbons: Alternative kinetic models. *Chem Eng J*, 45, 33-42.
- Semelsberger, T.A., Ott, K.C., Borup, R.L., Greene, H.L. 2005. Role of acidity on the hydrolysis of dimethyl ether (DME) to methanol. *Appl Catal B: Environ*, 61, 281-287.
- Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L. 2006a. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *J Power Sources*, 156, 497-511.
- Semelsberger, T.A., Ott, K.C., Borup, R.L., Greene, H.L. 2006b. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using Cu/Zn supported on various solid-acid substrates. *Appl Catal A: Gen*, 309, 210-223.
- Semelsberger, T.A., Ott, K.C., Borup, R.L., Greene, H.L. 2006c. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using physical mixtures of a commercial Cu/Zn/Al₂O₃ catalyst and several solid-acid catalysts. *Appl Catal B: Environ*, 65, 291-300.
- Shen, B., Wu, C., Liang, C., Gua, B., Wang, R. 2007. Pyrolysis of waste tyres: The influence of USY catalyst/tyre ratio on products. *J Anal Appl Pyrolysis*, 78, 243-249.
- Shen, B., Wu, C., Wang, R., Guo, B., Liang, C. 2006. Pyrolysis of scrap tyres with zeolite USY. *J Hazard Mat*, 137, 1065-1073.
- Shimoda, N., Faungnawakij, K., Kikuchi, R., Eguchi, K. 2010. Degradation and regeneration of copper-iron spinel and zeolite composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether. *Appl Catal A: Gen*, 378, 234-242.
- Shimoda, N., Faungnawakij, K., Kikuchi, R., Eguchi, K. 2011. A study of various zeolites and CuFe₂O₄ spinel composite catalysts in steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether. *Int J Hydrogen Energy*, 36, 1433-1441.
- Shishido, T., Shimamura, K., Teramura, K., Tanaka, T. 2012. Role of CO₂ in dehydrogenation of propane over Cr-based catalysts. *Catal Today*, 185, 151-156.

- Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J. 2010. Regeneration of CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the direct synthesis of dimethyl ether. *Appl Catal B: Environ*, 94, 108-116.
- Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Olazar, M., Bilbao, J. 2011. Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function (CuO-ZnO-Al₂O₃) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether. *Appl Catal B: Environ*, 106, 167-173.
- Song, W., Haw, J.F., Nicholas, J.B., Heneghan, C.S. 2000. Methylbenzenes are the organic reaction centers for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34. *J Amer Chem Soc*, 122, 10726-10727.
- Song, W., Fu, H., Haw, J.F. 2001. Supramolecular origins of product selectivity for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34. *J Amer Chem Soc*, 123, 4749-4754.
- Song, R., Li, K., Feng, Y., Liu, S. 2009. Performance and emission characteristics of DME engine with high ratio of EGR. *Energy Fuels*, 23, 5460-5466.
- Stöcker, M. 1999. Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior. *Microsp Mesop Mater*, 29, 3-48.
- Stöcker, M. 2010. Methanol to Olefins (MTO) and Methanol to Gasoline (MTG). *Zeol Catal: Synt, React Appl*, 2, 687-711.
- Sulikowski, B., Popielarz, A. 1988. Conversion of methanol on ultrastable faujasitic catalysts. Selective formation of hexamethylbenzene. *Appl Catal*, 42, 195-203.
- Sun, K., Lu, W., Wang, M., Xu, X. 2004. Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 catalysts. *Catal Commun*, 5, 367-370.
- Sun, J., Yang, G., Yoneyama, Y., Tsubaki, N. 2014a. Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis. *ACS Catal*, 4, 3346-3356.
- Sun, X., Mueller, S., Liu, Y., Shi, H., Haller, G. L., Sanchez-Sanchez, M., Van Veen, A.C., Lercher, J.A. 2014b. On reaction pathways in the conversion of methanol to hydrocarbons on HZSM-5. *J Catal*, 317, 185-197.
- Svelle, S., Aravinthan, S., Bjørgen, M., Lillerud, K.P., Kolboe, S., Dahl, I.M., Olsbye, U. 2006. The methyl halide to hydrocarbon reaction over H-SAPO-34. *J Catal*, 241, 243-254.
- Tabak, S.A., Yurchak, S. 1990. Conversion of methanol over ZSM-5 to fuels and chemicals. *Catal Today*, 6, 307-327.

- Taheri Najafabadi, A., Fatemi, S., Sohrabi, M., Salmasi, M. 2012. Kinetic modeling and optimization of the operating condition of mto process on sapo-34 catalyst. *J Ind Eng Chem*, 18, 29-37.
- Takahashi, A., Xia, W., Nakamura, I., Shimada, H., Fujitani, T. 2012. Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts. *Appl Catal A: Gen*, 423-424, 162-167.
- Takeishi, K., Suzuki, H. 2004. Steam reforming of dimethyl ether. *Appl Catal A: Gen*, 260, 111-117.
- Tanaka, Y., Kikuchi, R., Takeguchi, T., Eguchi, K. 2005. Steam reforming of dimethyl ether over composite catalysts of γ -Al₂O₃ and Cu-based spinel. *Appl Catal B: Environ*, 57, 211-222.
- Tapp, N.J., Milestone, N.B., Wright, L.J. 1985. Substitution of divalent cobalt into aluminophosphate molecular sieves. *J Chem Soc, Chem Commun*, 24, 1801-1803.
- Tian, P., Wei, Y., Ye, M., Liu, Z. 2015. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization. *ACS Catal*, 5, 1922-1938.
- Toch, K., Thybaut, J.W., Marin, G.B. 2015. A systematic methodology for kinetic modeling of chemical reactions applied to n-hexane hydroisomerization. *AIChE J*, 61, 880-892.
- Trippe, F., Fröhling, M., Schultmann, F., Stahl, R., Henrich, E., Dalai, A. 2013. Comprehensive techno-economic assessment of dimethyl ether (DME) synthesis and Fischer-Tropsch synthesis as alternative process steps within biomass-to-liquid production. *Fuel Proces Technol*, 106, 577-586.
- Tsunoda, T., Sekiguchi, M. 2008. The Omega Process for Propylene Production by Olefin Interconversion. *Catal Surv Asia*, 12, 1-5.
- Unitech (www.unitelch.com). Fecha de consulta: Mayo 2015.
- Universal Oil Products (www.uop.com). Fecha de consulta: Mayo 2015.
- Vakili, R., Pourazadi, E., Setoodeh, P., Eslamloueyan, R., Rahimpour, M.R. 2011. Direct dimethyl ether (DME) synthesis through a thermally coupled heat exchanger reactor. *Appl Energy*, 88, 1211-1223.
- Valle, B., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G. 2012. Deactivating species in the transformation of crude bio-oil with methanol into hydrocarbons on a HZSM-5 catalyst. *J Catal*, 285, 304-314.
- Van den Berg, J.P., Wolthuizen, J.P., van Hoof, JHC. 1981. *Proc 5 Int Conf Zeolite*, Londres, 649.

- Vandichel, M., Lesthaeghe, D., Mynsbrugge, J.V.D., Waroquier, M., Van Speybroeck, V. 2010. Assembly of cyclic hydrocarbons from ethene and propene in acid zeolite catalysis to produce active catalytic sites for MTO conversion. *J Catal*, 271, 67-78.
- Vicente, J., Gayubo, A.G., Ereña, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. 2013. Improving the DME steam reforming catalyst by alkaline treatment of the HZSM-5 zeolite. *Appl Catal B: Environ*, 130-131, 73-83.
- Vivanco, R. 2004. Proceso MTO (Metanol a olefinas). Catalizadores alternativos y modelado cinético sobre SAPO-18. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao.
- Vora, B.V., Marker, T.L., Barger, P.T., Nilsen, H.R., Kvisle, S., Fuglerud, T. 1997. Economic route for natural gas conversion to ethylene and propylene. *Stud Surf Sci Catal*, 107, 87-98.
- Vora, B.V., Marker, T., Arnold, E.C., Nilsen, H., Kvisle, S., Fuglerud, T. 1998. Conversion of natural gas to ethylene and propylene: The most-profitable option. *Stud Surf Sci Catal*, 119, 955-960.
- Wang, L., Fang, D., Huang, X., Zhang, S., Qi, Y., Liu, Z. 2006. Influence of reaction conditions on methanol synthesis and WGS reaction in the syngas-to-DME process. *J Nat Gas Chem*, 15, 38-44.
- Wang, G., Xu, C., Gao, J. 2008. Study of cracking FCC naphtha in a secondary riser of the FCC unit for maximum propylene production. *Fuel Proces Technol*, 89, 864-873.
- Wang, X., Pan, X., Lin, R., Kou, S., Zou, W., Ma, J.X. 2010. Steam reforming of dimethyl ether over Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ bi-functional catalyst prepared by deposition-precipitation method. *Int J Hydrogen Energy*, 35, 4060-4068.
- Wang, C.M., Wang, Y.D., Liu, H.X., Xie, Z.K., Liu, Z.P. 2012. Theoretical insight into the minor role of paring mechanism in the methanol-to-olefins conversion within HSAPO-34 catalyst. *Microsc Mesop Mater*, 158, 264-271.
- Wang, P., Yang, D., Hu, J., Xu, J., Lu, G. 2013a. Synthesis of SAPO-34 with small and tunable crystallite size by two-step hydrothermal crystallization and its catalytic performance for MTO reaction. *Catal Today*, 212, 61-68.
- Wang, C., Li, B., Wang, Y., Xie, Z. 2013b. Insight into the topology effect on the diffusion of ethene and propene in zeolites: A molecular dynamics simulation study. *J Energy Chem*, 22, 914-918.

- Wang, C.M., Wang, Y.D., Xie, Z.K. 2013c. Insights into the reaction mechanism of methanol-to-olefins conversion in HSAPO-34 from first principles: Are olefins themselves the dominating hydrocarbon pool species?. *J Catal*, 301, 8-19.
- Wang, C., Chu, Y., Zheng, A., Xu, J., Wang, Q., Gao, P., Qi, G., Gong, Y., Deng, F. 2014. New insight into the hydrocarbon-pool chemistry of the methanol-to-olefins conversion over zeolite H-ZSM-5 from GC-MS, solid-state NMR spectroscopy, and DFT calculations. *Chem Eur J*, 20, 12432-12443.
- Wenzel, S. 2003. Proceedings of ACHEMA, Frankfurt, p.19.
- Wei, Y., Zhang, D., Chang, F., Liu, Z. 2007. Direct observation of induction period of MTO process with consecutive pulse reaction system. *Catal Commun*, 8, 2248-2252.
- Wei, Y., Zhang, D., Liu, Z., Su, B.L. 2012. Methyl halide to olefins and gasoline over zeolites and SAPO catalysts: A new route of MTO and MTG. *Chinese J Catal*, 33, 11-21.
- Wendelbo, R., Akporiaye, D., Andersen, A., Dahl, I.M., Mostad, H.B. 1996. Synthesis, characterization and catalytic testing of SAPO-18, MgAPO-18, and ZnAPO-18 in the MTO reaction. *Appl Catal A: Gen*, 142, L197-L207.
- Westgård Erichsen, M., Svelle, S., Olsbye, U. 2013. The influence of catalyst acid strength on the methanol to hydrocarbons (MTH) reaction. *Catal Today*, 215, 216-223.
- Williams, P.T., Brindle, A.J. 2002a. Catalytic pyrolysis of tyres: Influence of catalyst temperature. *Fuel*, 81, 2425-2434.
- Williams, P.T., Brindle, A.J. 2002b. Fluidised bed catalytic pyrolysis of scrap tyres: Influence of catalyst: Tyre ratio and catalyst temperature. *Waste Manage Res*, 20, 546-555.
- Williams, P.T., Brindle, A.J. 2003. Fluidised bed pyrolysis and catalytic pyrolysis of scrap tyres. *Environ Technol*, 24, 921-929.
- Wojciechowski, B.M., Corma, A. 1986. Catalytic Cracking: *Catalyst, Chemistry and Kinetics*, Marcel Dekker, Nueva York, Cap. 2, 5.
- Wragg, D.S., Akporiaye, D., Fjellvag, H. 2011. Direct observation of catalyst behaviour under real working conditions with X-ray diffraction: Comparing SAPO-18 and SAPO-34 methanol to olefin catalysts. *J Catal*, 279, 397-402.

- Wragg, D.S., Grønbold, A., Voronov, A., Norby, P., Fjellvåg, H. 2013. Combined XRD and Raman studies of coke types found in SAPO-34 after methanol and propene conversion. *Microsp Mesop Mater*, 173, 166-174.
- Wu, M.M., Kaeding, W.W. 1984. Conversion of methanol to hydrocarbons. II. Reaction paths for olefin formation over HZSM-5 zeolite catalyst. *J Catal*, 88, 478-489.
- Wu, W., Guo, W., Xiao, W., Luo, M. 2013. Methanol conversion to olefins (MTO) over H-ZSM-5: Evidence of product distribution governed by methanol conversion. *Fuel Process Technol*, 108, 19-24.
- Xieqing, W., Chaogang, X., Zaiting, L., Genquan, Z., Hsu, C., Robinson, P. 2006. *Practical Advances in Petroleum Processing*, Springer New York. 149-168.
- Xu, R.F., Liu, J.X., Liang, C.C., Jia, W.H., Li, F.F., Guo, H.C. 2011. Effect of alkali metal ion modification on the catalytic performance of nano-HZSM-5 zeolite in butene cracking. *J Fuel Chem Technol*, 39, 449-454.
- Xu, T., Zhang, Q., Song, H., Wang, Y. 2012. Fluoride-treated H-ZSM-5 as a highly selective and stable catalyst for the production of propylene from methyl halides. *J Catal*, 295, 232-241.
- Xue, N., Chen, X., Nie, L., Guo, X., Ding, W., Chen, Y., Gu, M., Xie, Z. 2007. Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5. *J Catal*, 248, 20-28.
- Yamazaki, H., Shima, H., Imai, H., Yokoi, T., Tatsumi, T., Kondo, J.N. 2012. Direct production of propene from methoxy species and dimethyl ether over H-ZSM-5. *J Phys Chem C*, 116, 24091-24097.
- Yang, G., Tsubaki, N., Shamoto, J., Yoneyama, Y., Zhang, Y. 2010. Confinement effect and synergistic function of H-ZSM-5/Cu-ZnO-Al₂O₃ capsule catalyst for one-step controlled synthesis. *J Amer Chem Soc*, 132, 8129-8136.
- Yang, G., Thongkam, M., Vitidsant, T., Yoneyama, Y., Tan, Y., subaki, N. 2011. A double-shell capsule catalyst with core-shell-like structure for one-step exactly controlled synthesis of dimethyl ether from CO₂ containing syngas. *Catal Today*, 171, 229-235.
- Yaripour, F., Shariatinia, Z., Sahebdehfar, S., Irandoukht, A. 2015. Effect of boron incorporation on the structure, products selectivities and lifetime of H-ZSM-5 nanocatalyst designed for application in methanol-to-olefins (MTO) reaction. *Microsp Mesop Mater*, 203, 41-53.

- Yasuda, M., Takenouchi, Y., Nitta, Y., Ishii, Y., Ohta, K. 2015. Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam) as a high-potential bio-ethanol resource. *Bioenergy Res*, doi: 10.1007/s12155-015-9582-5.
- Yu, Q., Meng, X., Liu, J., Li, C., Cui, Q. 2013. A fast organic template-free, ZSM-11 seed-assisted synthesis of ZSM-5 with good performance in methanol-to-olefin. *Microsp Mesop Mater*, 181, 192-200.
- Zakaria, Z.Y., Linnekoski, J., Amin, N.A.S. 2012. Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. *Chem Eng J*, 207-208, 803-813.
- Zakaria, Z.Y., Amin, N.A.S., Linnekoski, J. 2013. A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins. *Biomass Bioenergy*, 55, 370-385.
- Zámostný, P., Bělohav, Z., Šmidrkal, J. 2012. Production of olefins via steam cracking of vegetable oils. *Resour, Conserv and Recycl*, 59, 47-51.
- Zha, F., Ding, J., Chang, Y., Wang, J., Ma, J. 2012. Cu-Zn-al oxide cores packed by metal-doped amorphous silica-alumina membrane for catalyzing the hydrogenation of carbon dioxide to dimethyl ether. *Ind Eng Chem Res*, 51, 345-352.
- Zhang, M.H., Liu, Z.M., Lin, G.D., Zhang, H.B. 2013. Pd/CNT-promoted CuZrO₂/HZSM-5 hybrid catalysts for direct synthesis of DME from CO₂/H₂. *Appl Catal A: Gen*, 451, 28-35.
- Zhao, T.S., Takemoto, T., Tsubaki, N. 2006. Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5. *Catal Commun*, 7, 647-650.
- Zhao, G., Teng, J., Xie, Z., Jin, W., Yang, W., Chen, Q., Tang, Y. 2007. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene. *J Catal*, 248, 29-37.
- Zhou, H., Wang, Y., Wei, F., Wang, D., Wang, Z. 2008. Kinetics of the reactions of the light alkenes over SAPO-34. *Appl Catal A: Gen*, 348, 135-141.
- Zhu, X., Liu, S., Song, Y., Xu, L. 2005a. Catalytic cracking of C₄ alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al₂ ratios. *Appl Catal A: Gen*, 288, 134-142.
- Zhu, X., Liu, S., Song, Y., Xu, L. 2005b. Butene catalytic cracking to propene and ethene over potassium modified ZSM-5 catalysts. *Catal Lett*, 103, 201-210.
- Zhu, J., Cui, Y., Nawaz, Z., Wang, Y., Wei, F. 2010. In situ synthesis of SAPO-34 zeolites in kaolin microspheres for a fluidized methanol or dimethyl ether to olefins process. *Chinese J Chem Eng*, 18, 979-987.

Zhu, H., Anjum, D.H., Wang, Q., Abou-Hamad, E., Emsley, L., Dong, H., Lavelle, P., Li, L., Samman, A.K., Basset, J.M. 2014. Sn surface-enriched Pt-Sn bimetallic nanoparticles as a selective and stable catalyst for propane dehydrogenation. *J Catal*, 320, 52-62.

Zimmermann, H., Verluis, F. 1995. Patente USA, 5,378,350.

ANEXOS



ANEXO A. AJUSTES DEL MODELADO CINÉTICO A TIEMPO CERO

Tabla A. 1. Etapas y ecuaciones cinéticas correspondientes a los diferentes modelos cinéticos propuestos.

	Etapas cinéticas	Ecuaciones cinéticas
Modelo 1	$D+W \xrightleftharpoons[k_{1'}]{k_1} 2M$	$(r_D)_0 = \{-k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_D[k_2 + k_4(p_E f_4 + p_P + p_B f_5) + k_7]\} \theta$ (A.1)
	$D \xrightarrow{k_2} E+W$	$(r_M)_0 = \{k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - f_1 p_M[k_2 + k_4(f_4 p_E + p_P + f_5 p_B)]\} \theta$ (A.2)
	$M \xrightarrow{f_1} P+W$	$(r_E)_0 = \{k_2 f_2 (p_D + p_M f_1) - f_4 p_E [k_3 + k_4(p_D + p_M f_1) + k_5]\} \theta$ (A.3)
	$M \xrightarrow{f_3} B+W$	$(r_P)_0 = \{k_2(p_D + p_M f_1) - p_P[k_3 + k_4(p_D + p_M f_1) + k_5]\} \theta$ (A.4)
	$E \xrightarrow{f_4} C_{5+} \xrightarrow{k_6} Pa+BTX$	$(r_B)_0 = \{k_2 f_5 (p_D + p_M f_1) - f_5 p_B [k_3 + k_4(p_D + p_M f_1) + k_5]\} \theta$ (A.5)
	$P \xrightarrow{f_4} C_{5+} \xrightarrow{k_6} Pa+BTX$	$(r_{5+})_0 = \{k_3(p_E f_4 + p_P + p_B f_5) - k_6 p_{5+} + k_4[p_E f_4 (p_D + p_M f_1) + p_P (p_D + p_M f_1) + p_B f_5 (p_D + p_M f_1)]\} \theta$ (A.6)
	$B \xrightarrow{f_5} Pa+BTX$	$(r_{Pa})_0 = [k_5(p_E f_4 + p_P + p_B f_5) + k_6 p_{5+}] \theta$ (A.7)
	$E+D \xrightarrow{f_4} C_{5+} \xrightarrow{k_4} C_{5+}+W$	$(r_{BTX})_0 = [k_5(p_E f_4 + p_P + p_B f_5) + k_6 p_{5+}] \theta$ (A.8)
	$E+M \xrightarrow{f_4 \cdot f_1} C_{5+} \xrightarrow{k_4} C_{5+}+W$	$(r_{CH_4})_0 = k_7 p_D \theta$ (A.9)
	$P+D \xrightarrow{f_1} C_{5+} \xrightarrow{k_4} C_{5+}+W$	$(r_{CO})_0 = k_7 p_D \theta$ (A.10)
$P+M \xrightarrow{f_1} C_{5+} \xrightarrow{k_4} C_{5+}+W$		
$B+D \xrightarrow{f_5} C_{5+} \xrightarrow{k_4} C_{5+}+W$		
$B+M \xrightarrow{f_5 \cdot f_1} C_{5+} \xrightarrow{k_4} C_{5+}+W$		
$D \xrightarrow{k_7} CH_4+CO+W$		

Tabla A.1. Continuación.

	Etapas cinéticas	Ecuaciones cinéticas
Modelo 2	$D+W \xrightleftharpoons[k_{1'}]{k_1} 2M$	$(r_D)_0 = \{-k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_D[k_2 + k_3(p_E f_4 + p_P + p_B f_5) + k_5(p_E f_4 + p_P + p_B f_5) + k_8]\} \theta \quad (A.11)$
	$\begin{array}{l} D \xrightarrow{f_2} E+W \\ M \xrightarrow{f_1} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_2} P+W \\ \xrightarrow{f_3} B+W \end{array} \end{array}$	$(r_M)_0 = \{k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - f_1 p_M [k_2 + k_4(f_4 p_E + p_P + f_5 p_B) + k_5(f_4 p_E + p_P + f_5 p_B)]\} \theta \quad (A.12)$
	$\begin{array}{l} E+D \xrightarrow{f_4} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_3} E+W \\ \xrightarrow{k_5} C_{5+}+W \end{array} \\ E+M \xrightarrow{f_4 \cdot f_1} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_3} P+W \\ \xrightarrow{k_5} C_{5+}+W \end{array} \end{array}$	$(r_E)_0 = \{k_2 f_2 (p_D + p_M f_1) + f_4 p_E [k_3 (p_D + p_M f_1) - k_4 - k_5 (p_D + p_M f_1) - k_6]\} \theta \quad (A.13)$
	$\begin{array}{l} P+D \xrightarrow{f_1} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_3} P+W \\ \xrightarrow{k_5} C_{5+}+W \end{array} \\ P+M \xrightarrow{f_1} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_3} P+W \\ \xrightarrow{k_5} C_{5+}+W \end{array} \end{array}$	$(r_P)_0 = \{k_2 (p_D + p_M f_1) + p_P [k_3 (p_D + p_M f_1) - k_4 - k_5 (p_D + p_M f_1) - k_6]\} \theta \quad (A.14)$
	$\begin{array}{l} B+D \xrightarrow{f_5} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_3} B+W \\ \xrightarrow{k_5} C_{5+}+W \end{array} \\ B+M \xrightarrow{f_5 \cdot f_1} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_3} B+W \\ \xrightarrow{k_5} C_{5+}+W \end{array} \end{array}$	$(r_B)_0 = \{k_2 f_3 (p_D + p_M f_1) + f_5 p_B [k_3 (p_D + p_M f_1) - k_4 - k_5 (p_D + p_M f_1) - k_6]\} \theta \quad (A.15)$
	$\begin{array}{l} E \xrightarrow{f_4} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_4} C_{5+} \\ \xrightarrow{k_6} Pa+BTX \end{array} \\ P \xrightarrow{f_4} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_4} C_{5+} \\ \xrightarrow{k_6} Pa+BTX \end{array} \\ B \xrightarrow{f_5} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_4} C_{5+} \\ \xrightarrow{k_6} Pa+BTX \end{array} \end{array}$	$(r_{5+})_0 = \{k_4 (p_E f_4 + p_P + p_B f_5) + k_5 [p_E f_4 (p_D + p_M f_1) + p_P (p_D + p_M f_1) + p_B f_5 (p_D + p_M f_1)] - k_7 p_{5+}\} \theta \quad (A.16)$
	$D \xrightarrow{k_8} CH_4 + CO + W$	$(r_{Pa})_0 = [k_6 (p_E f_4 + p_P + p_B f_5) + k_7 p_{5+}] \theta \quad (A.17)$
		$(r_{BTX})_0 = [k_6 (p_E f_4 + p_P + p_B f_5) + k_7 p_{5+}] \theta \quad (A.18)$
		$(r_{CH_4})_0 = k_8 p_D \theta \quad (A.19)$
		$(r_{CO})_0 = k_8 p_D \theta \quad (A.20)$

Tabla A.1. Continuación.

	Etapas cinéticas	Ecuaciones cinéticas
Modelo 3	$D+W \xrightleftharpoons[k_{1'}]{k_1} 2M$	$(r_D)_0 = \{-k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_D[k_2 + k_5(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_7(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_{11}]\} \theta$
	$D \xrightarrow{k_2} \begin{cases} f_1 \rightarrow E+W \\ f_2 \rightarrow P+W \\ f_2 \rightarrow B+W \end{cases}$	$(r_M)_0 = \{k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_M[k_3 + k_5(f_3 p_E + p_P + f_4 p_B) + k_8(f_3 p_E + p_P + f_4 p_B)]\} \theta$
	$M \xrightarrow{k_3} \begin{cases} f_1 \rightarrow E+W \\ f_2 \rightarrow P+W \\ f_2 \rightarrow B+W \end{cases}$	$(r_E)_0 = \{f_1(k_2 p_D + k_3 p_M) + f_3 p_E [f_1(k_4 p_D + k_5 p_M) - k_6 - k_7 p_D - k_8 p_M - k_9]\} \theta$
	$\begin{matrix} E+D & \xrightarrow{f_3} & \\ P+D & & \\ B+D & \xrightarrow{f_4} & \end{matrix} \begin{cases} k_4 \rightarrow E+W \\ k_4 \rightarrow P+W \\ f_2 \rightarrow B+W \\ k_7 \rightarrow C_{5+}+W \end{cases}$	$(r_P)_0 = \{k_2 p_D + k_3 p_M + p_P [k_4 p_D + k_5 p_M - k_6 - k_7 p_D - k_8 p_M - k_9]\} \theta$
	$\begin{matrix} E+M & \xrightarrow{f_3} & \\ P+M & & \\ B+M & \xrightarrow{f_4} & \end{matrix} \begin{cases} k_5 \rightarrow E+W \\ k_5 \rightarrow P+W \\ f_2 \rightarrow B+W \\ k_8 \rightarrow C_{5+}+W \end{cases}$	$(r_B)_0 = \{f_1(k_2 p_D + k_3 p_M) + f_4 p_B [f_2(k_4 p_D + k_5 p_M) - k_6 - k_7 p_D - k_8 p_M - k_9]\} \theta$
	$\begin{matrix} E & \xrightarrow{f_3} & \\ P & & \\ B & \xrightarrow{f_4} & \end{matrix} \begin{cases} k_6 \rightarrow C_{5+} \\ k_9 \rightarrow Pa+BTX \end{cases} \xrightarrow{k_{10}} Pa+BTX$	$(r_{5+})_0 = \{k_6(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_7 p_D (p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_8 p_M (p_E f_3 + p_P + p_B f_4) - k_{10} p_{5+}\} \theta$
	$D \xrightarrow{k_{11}} CH_4 + CO + W$	$(r_{Pa})_0 = [k_9(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_{10} p_{5+}] \theta$
		$(r_{BTX})_0 = [k_9(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_{10} p_{5+}] \theta$
		$(r_{CH_4})_0 = k_{11} p_D \theta$
		$(r_{CO})_0 = k_{11} p_D \theta$

Tabla A.1. Continuación.

	Etapas cinéticas	Ecuaciones cinéticas
Modelo 4	$D+W \xrightleftharpoons[k_{1'}]{k_1} 2M$	$(r_D)_0 = \{-k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_D[k_2 + k_5(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_9]\} \theta \quad (A.31)$
	$D \xrightarrow{k_2} \begin{cases} f_1 \rightarrow E+W \\ f_2 \rightarrow P+W \\ f_2 \rightarrow B+W \end{cases}$	$(r_M)_0 = \{k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_M[k_3 + k_6(f_3 p_E + p_P + f_4 p_B)]\} \theta \quad (A.32)$
	$M \xrightarrow{k_3} \begin{cases} f_1 \rightarrow E+W \\ f_2 \rightarrow P+W \\ f_2 \rightarrow B+W \end{cases}$	$(r_E)_0 = [f_1(k_2 p_D + k_3 p_M) - f_3 p_E(k_4 + k_5 p_D + k_6 p_M - k_7)] \theta \quad (A.33)$
	$\begin{matrix} E+D \xrightarrow{f_3} \\ P+D \xrightarrow{k_5} \\ B+D \xrightarrow{f_4} \end{matrix} \rightarrow C_{5+}+W$	$(r_P)_0 = [k_2 p_D + k_3 p_M - p_P(k_4 + k_5 p_D + k_6 p_M - k_7)] \theta \quad (A.34)$
	$\begin{matrix} E+M \xrightarrow{f_3} \\ P+M \xrightarrow{k_6} \\ B+M \xrightarrow{f_4} \end{matrix} \rightarrow C_{5+}+W$	$(r_B)_0 = [f_2(k_2 p_D + k_3 p_M) - f_4 p_B(k_4 + k_5 p_D + k_6 p_M - k_7)] \theta \quad (A.35)$
	$\begin{matrix} E \xrightarrow{f_3} \\ P \xrightarrow{k_4} \\ B \xrightarrow{f_4} \end{matrix} \rightarrow C_{5+} \xrightarrow{k_8} Pa+BTX$	$(r_{5+})_0 = \{k_4(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_5 p_D(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_6 p_M(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) - k_8 p_{5+}\} \theta \quad (A.36)$
	$\begin{matrix} P \xrightarrow{k_7} \\ B \xrightarrow{k_7} \end{matrix} \rightarrow Pa+BTX$	$(r_{Pa})_0 = [k_7(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_8 p_{5+}] \theta \quad (A.37)$
	$D \xrightarrow{k_9} CH_4+CO+W$	$(r_{BTX})_0 = [k_7(p_E f_3 + p_P + p_B f_4) + k_8 p_{5+}] \theta \quad (A.38)$
		$(r_{CH_4})_0 = k_9 p_D \theta \quad (A.39)$
		$(r_{CO})_0 = k_9 p_D \theta \quad (A.40)$

Tabla A.1. Continuación.

	Etapas cinéticas	Ecuaciones cinéticas
Modelo 5	$D+W \xrightleftharpoons[k_{1'}]{k_1} 2M$	$(r_D)_0 = \{-k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_D[k_2 + k_4(p_E + p_P + p_B) + k_9]\} \theta \quad (A.41)$
	$D \xrightarrow{k_2} \begin{cases} E+W \\ P+W \\ B+W \end{cases}$	$(r_M)_0 = \{k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_M[k_3 + k_5(p_E + p_P + p_B)]\} \theta \quad (A.42)$
	$M \xrightarrow{k_3} \begin{cases} E+W \\ P+W \\ B+W \end{cases}$	$(r_E)_0 = \{k_2 p_D + k_3 p_M + p_E[k_4 p_D + k_5 p_M - f_1(k_6 + k_8)]\} \theta \quad (A.43)$
	$\begin{matrix} E+D \\ P+D \end{matrix} \xrightarrow{k_4} \begin{cases} E+W \\ P+W \\ B+W \end{cases}$	$(r_P)_0 = [k_2 p_D + k_3 p_M + p_P(k_4 p_D + k_5 p_M - k_6 - k_8)] \theta \quad (A.44)$
	$\begin{matrix} B+D \\ E+M \\ P+M \end{matrix} \xrightarrow{k_5} \begin{cases} E+W \\ P+W \\ B+W \end{cases}$	$(r_B)_0 = \{k_2 p_D + k_3 p_M + p_B[k_4 p_D + k_5 p_M - f_2(k_6 + k_8)]\} \theta \quad (A.45)$
	$\begin{matrix} E \\ P \\ B \end{matrix} \xrightarrow[k_6]{f_1} C_{5+} + W$	$(r_{5+})_0 = [k_6(p_E f_1 + p_P + p_B f_2) - k_7 p_{5+}] \theta \quad (A.46)$
	$C_{5+} \xrightarrow{k_7} Pa+BTX$	$(r_{Pa})_0 = [k_7 p_{5+} + k_8(p_E f_1 + p_P + p_B f_2)] \theta \quad (A.47)$
	$\begin{matrix} E \\ P \\ B \end{matrix} \xrightarrow[k_8]{f_1} Pa+BTX$	$(r_{BTX})_0 = [k_7 p_{5+} + k_8(p_E f_1 + p_P + p_B f_2)] \theta \quad (A.48)$
	$\begin{matrix} B \\ D \end{matrix} \xrightarrow[k_9]{f_2} CH_4 + CO + W$	$(r_{CH_4})_0 = k_9 p_D \theta \quad (A.49)$

Tabla A.1. Continuación.

	Etapas cinéticas	Ecuaciones cinéticas
Modelo 7	$D+W \xrightleftharpoons[k_{1'}]{k_1} 2M$	$(r_D)_0 = \{-k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_D[k_2 + k_4(p_E + p_P + p_B) + k_{14}]\} \theta \quad (A.51)$
	$D \xrightarrow{k_2} \begin{cases} E+W \\ P+W \\ B+W \\ E+W \end{cases}$	$(r_M)_0 = \{k_1[p_D p_W - (p_M^2/K_1)] - p_M[k_3 + k_5(p_E + p_P + p_B)]\} \theta \quad (A.52)$
	$M \xrightarrow{k_3} \begin{cases} P+W \\ B+W \\ E+W \end{cases}$	$(r_E)_0 = \{k_2 p_D + k_3 p_M + p_E(k_4 p_D + k_5 p_M) + k_{10} p_B + k_{13} p_{5+}\} \theta \quad (A.53)$
	$E+D \xrightarrow{k_4} \begin{cases} B+W \\ E+W \\ P+W \end{cases}$	$(r_P)_0 = [k_2 p_D + k_3 p_M + p_P(k_4 p_D + k_5 p_M - k_6 - k_7 - k_8) + k_9 p_B + k_{13} p_{5+} + f_2] \theta \quad (A.54)$
	$P+D \xrightarrow{k_4} \begin{cases} B+W \\ E+W \\ P+W \end{cases}$	$(r_B)_0 = \{k_2 p_D + k_3 p_M + p_B[k_4 p_D + k_5 p_M + k_8 - k_9(1 + f_1) - k_{10} - k_{11} - k_{12}] + k_{13} p_{5+} + f_3\} \theta \quad (A.55)$
	$B+D \xrightarrow{k_4} \begin{cases} B+W \\ E+W \\ P+W \end{cases}$	$(r_{5+})_0 = [k_9 p_B f_1 - k_{13} p_{5+}] \theta \quad (A.56)$
	$E+M \xrightarrow{k_5} \begin{cases} B+W \\ E+W \\ P+W \end{cases}$	$(r_{P_a})_0 = [k_6 p_P + k_{11} p_B] \theta \quad (A.57)$
	$P+M \xrightarrow{k_5} \begin{cases} B+W \\ E+W \\ P+W \end{cases}$	$(r_{BTX})_0 = [k_7 p_P + k_{12} p_B] \theta \quad (A.58)$
	$B+M \xrightarrow{k_5} \begin{cases} B+W \\ E+W \\ P+W \end{cases}$	$(r_{CH_4})_0 = k_{14} p_D \theta \quad (A.59)$
	$P \xrightarrow{k_6} P_a$	$(r_{CO})_0 = k_{14} p_D \theta \quad (A.60)$
	$P \xrightarrow{k_7} BTX$	
	$P \xrightarrow{k_8} B$	
	$B \xrightarrow{k_9} \begin{cases} P \\ C_{5+}+W \end{cases}$	
	$B \xrightarrow{k_{10}} E$	
$B \xrightarrow{k_{11}} P_a$		
$B \xrightarrow{k_{12}} BTX$		
$C_{5+} \xrightarrow{k_{13}} \begin{cases} E+W \\ P+W \\ B+W \end{cases}$		
$D \xrightarrow{k_{14}} CH_4 + CO + W$		

Tabla A. 2. Parámetros cinéticos y de ajuste de los diferentes modelos.

Parámetros cinéticos		Modelo			
		BASE	1	2	3
k_1^*	*n=2	1.08	$2.16 \cdot 10^{-1}$	$7.58 \cdot 10^{-1}$	$6.24 \cdot 10^1$
k_2^*	*n=1	$5.64 \cdot 10^{-2}$	$1.11 \cdot 10^{-1}$	$1.28 \cdot 10^{-1}$	$1.36 \cdot 10^{-1}$
k_3^*	*B/1/3, n=1; 2, n=2	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$8.12 \cdot 10^{-3}$	$8.51 \cdot 10^{-2}$	1.92
k_4^*	*2, n=1; B/1/3, n=2	$3.15 \cdot 10^{-1}$	$4.58 \cdot 10^{-1}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$4.84 \cdot 10^{-2}$
k_5^*	*B/1, n=1; 2/3, n=2	$1.49 \cdot 10^{-1}$	$3.54 \cdot 10^{-1}$	$4.94 \cdot 10^{-1}$	2.08
k_6^*	*n=1	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$6.51 \cdot 10^{-6}$	$6.11 \cdot 10^{-1}$	$3.51 \cdot 10^{-2}$
k_7^*	*B/1/2, n=1; 3, n=2	$8.60 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$5.45 \cdot 10^{-6}$	$8.26 \cdot 10^{-2}$
k_8^*	*2, n=1; 3, n=2	-	-	$8.74 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^1$
k_9^*	*n=1	-	-	-	$7.21 \cdot 10^{-1}$
k_{10}^*	*n=1	-	-	-	$3.10 \cdot 10^{-2}$
k_{11}^*	*n=1	-	-	-	$1.03 \cdot 10^{-3}$
K_{ads}	atm ⁻¹	6.13	7.67	$1.65 \cdot 10^1$	$2.02 \cdot 10^1$
E_1	kJmol ⁻¹	3.23	9.66	1.37	8.91
E_2	kJmol ⁻¹	$3.31 \cdot 10^1$	$1.06 \cdot 10^1$	6.78	$1.08 \cdot 10^1$
E_3	kJmol ⁻¹	$8.13 \cdot 10^1$	$4.87 \cdot 10^1$	$1.85 \cdot 10^1$	2.40
E_4	kJmol ⁻¹	$3.03 \cdot 10^1$	9.18	$4.94 \cdot 10^1$	$2.08 \cdot 10^1$
E_5	kJmol ⁻¹	$2.42 \cdot 10^1$	$5.48 \cdot 10^{-1}$	4.67	$1.29 \cdot 10^1$
E_6	kJmol ⁻¹	6.77	2.11	$7.15 \cdot 10^{-1}$	$2.89 \cdot 10^1$
E_7	kJmol ⁻¹	$2.21 \cdot 10^1$	$1.91 \cdot 10^{-1}$	$1.91 \cdot 10^1$	3.28
E_8	kJmol ⁻¹	-	-	$1.28 \cdot 10^{-1}$	5.82
E_9	kJmol ⁻¹	-	-	-	2.04
E_{10}	kJmol ⁻¹	-	-	-	$3.77 \cdot 10^1$
E_{11}	kJmol ⁻¹	-	-	-	$2.35 \cdot 10^{-1}$
ΔH_{ads}^0	kJmol ⁻¹	$7.76 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^1$	$2.67 \cdot 10^1$	$2.48 \cdot 10^1$
f_1		1.28	3.24	$1.03 \cdot 10^1$	$6.72 \cdot 10^{-1}$
f_2		-	$6.94 \cdot 10^{-1}$	$7.08 \cdot 10^{-1}$	$3.09 \cdot 10^{-1}$
f_3		-	$3.18 \cdot 10^{-1}$	$3.03 \cdot 10^{-1}$	$3.33 \cdot 10^{-1}$
f_4		-	$3.50 \cdot 10^{-1}$	$4.15 \cdot 10^{-1}$	$3.39 \cdot 10^{-2}$
f_5		-	$1.73 \cdot 10^{-1}$	$4.22 \cdot 10^{-1}$	-
F.O.		$1.21 \cdot 10^{-1}$	$6.95 \cdot 10^{-2}$	$6.66 \cdot 10^{-2}$	$6.46 \cdot 10^{-2}$

* Unidades: mol_C g_{cat}⁻¹ h⁻¹ atm⁻ⁿ, donde n depende de cada modelo y cada constante, y se indica con cada constante.

Tabla A.2. Continuación.

Parámetros cinéticos		Modelo		
		4	5	7
k_1^*	*n=2	$2.17 \cdot 10^1$	$4.45 \cdot 10^1$	1.25
k_2^*	*n=1	$1.01 \cdot 10^{-1}$	$5.58 \cdot 10^{-2}$	$8.52 \cdot 10^{-2}$
k_3^*	*n=1	$2.38 \cdot 10^{-1}$	$5.26 \cdot 10^{-3}$	$7.45 \cdot 10^{-3}$
k_4^*	*4, n=1; 5/7; n=2	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$7.56 \cdot 10^{-2}$	$4.45 \cdot 10^{-3}$
k_5^*	*n=2	$3.64 \cdot 10^{-1}$	$2.04 \cdot 10^1$	$1.26 \cdot 10^{-2}$
k_6^*	*5/7, n=1; 4, n=2	1.35	$9.38 \cdot 10^{-1}$	$3.42 \cdot 10^{-1}$
k_7^*	*n=1	$3.11 \cdot 10^{-1}$	$3.30 \cdot 10^{-2}$	$5.54 \cdot 10^{-1}$
k_8^*	*n=1	$8.24 \cdot 10^{-6}$	$2.48 \cdot 10^{-1}$	1.83
k_9^*	*n=1	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$4.34 \cdot 10^{-6}$	7.02
k_{10}^*	*n=1	-	-	$2.01 \cdot 10^{-4}$
k_{11}^*	*n=1	-	-	$3.33 \cdot 10^{-2}$
k_{12}^*	*n=1	-	-	$7.93 \cdot 10^{-1}$
k_{13}^*	*n=1	-	-	$2.52 \cdot 10^{-3}$
k_{14}^*	*n=1	-	-	$4.36 \cdot 10^{-4}$
K_{ads}	atm ⁻¹	7.07	$1.13 \cdot 10^1$	5.89
E_1	kJmol ⁻¹	9.14	$2.27 \cdot 10^1$	$5.93 \cdot 10^1$
E_2	kJmol ⁻¹	$1.44 \cdot 10^1$	$3.88 \cdot 10^1$	$1.93 \cdot 10^1$
E_3	kJmol ⁻¹	$1.09 \cdot 10^1$	$4.65 \cdot 10^1$	$2.65 \cdot 10^1$
E_4	kJmol ⁻¹	$3.52 \cdot 10^1$	$1.07 \cdot 10^1$	1.14
E_5	kJmol ⁻¹	4.49	8.68	6.68
E_6	kJmol ⁻¹	$1.49 \cdot 10^1$	$1.60 \cdot 10^1$	$1.65 \cdot 10^1$
E_7	kJmol ⁻¹	$6.22 \cdot 10^{-1}$	$7.45 \cdot 10^{-2}$	2.28
E_8	kJmol ⁻¹	2.97	$1.70 \cdot 10^1$	$1.28 \cdot 10^1$
E_9	kJmol ⁻¹	$2.38 \cdot 10^{-1}$	3.47	8.31
E_{10}	kJmol ⁻¹	-	-	$4.70 \cdot 10^1$
E_{11}	kJmol ⁻¹	-	-	1.37
E_{12}	kJmol ⁻¹	-	-	9.11
E_{13}	kJmol ⁻¹	-	-	8.10
E_{14}	kJmol ⁻¹	-	-	$7.10 \cdot 10^{-1}$
ΔH_{ads}^0	kJmol ⁻¹	$2.91 \cdot 10^1$	4.03	$2.26 \cdot 10^1$
f_1		$7.35 \cdot 10^{-1}$	1.27	$8.02 \cdot 10^{-1}$
f_2		$3.23 \cdot 10^{-1}$	3.28	$1.17 \cdot 10^{-1}$
f_3		$4.66 \cdot 10^{-1}$	-	2.84
f_4		$1.04 \cdot 10^{-1}$	$6.25 \cdot 10^{-2}$	$1.07 \cdot 10^{-1}$
F.O		$7.02 \cdot 10^{-2}$		

* Unidades: mol_C g_{cat}⁻¹ h⁻¹ atm⁻ⁿ, donde n depende de cada modelo y cada constante.

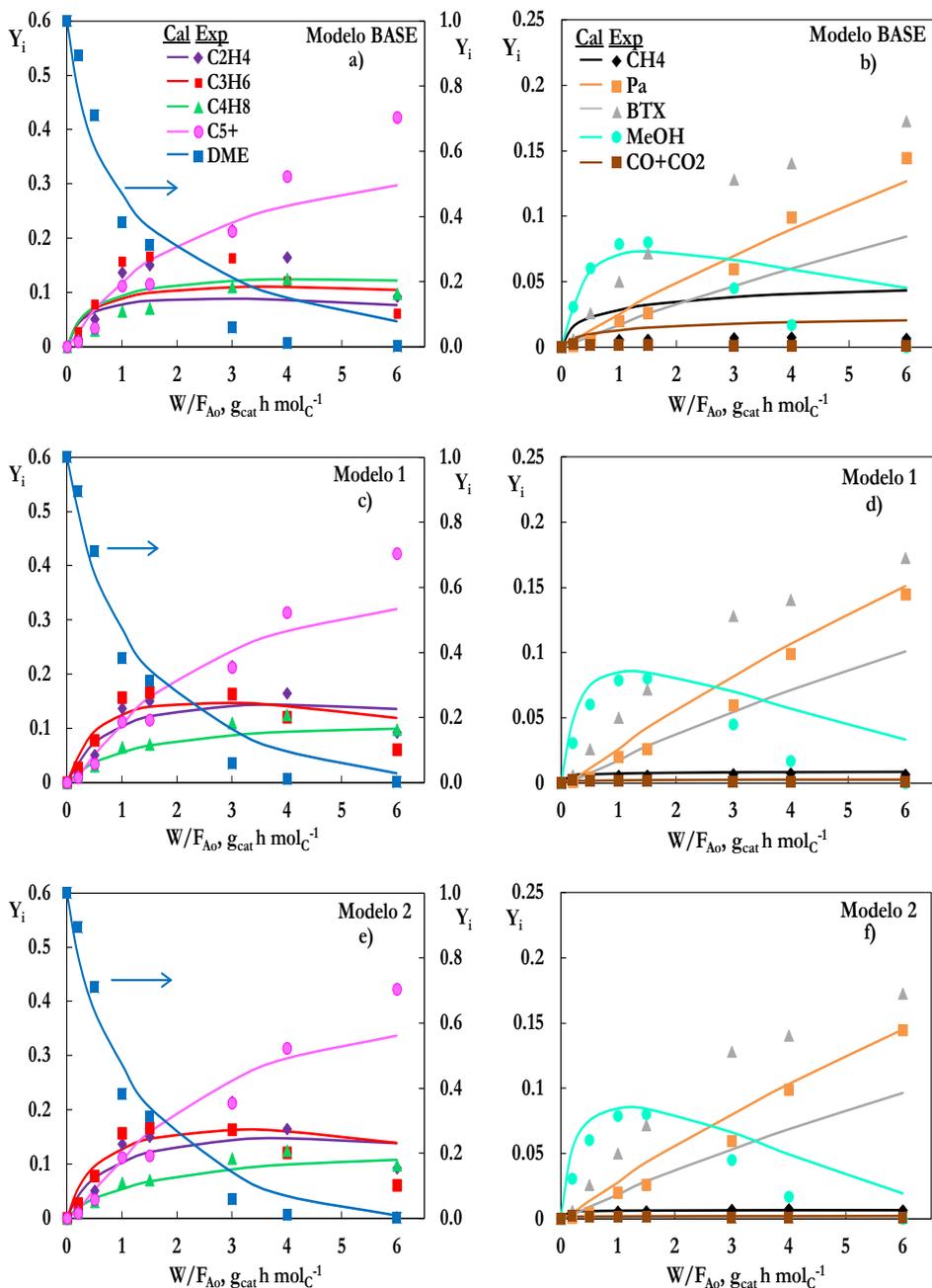


Figura A. 1. Comparación para los *Modelos Base* (a y b, para los *lumps* mayoritarios y minoritarios), *1* (c y d) y *2* (e y f) de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo espacial de la concentración de los *lumps*, para 375 °C.

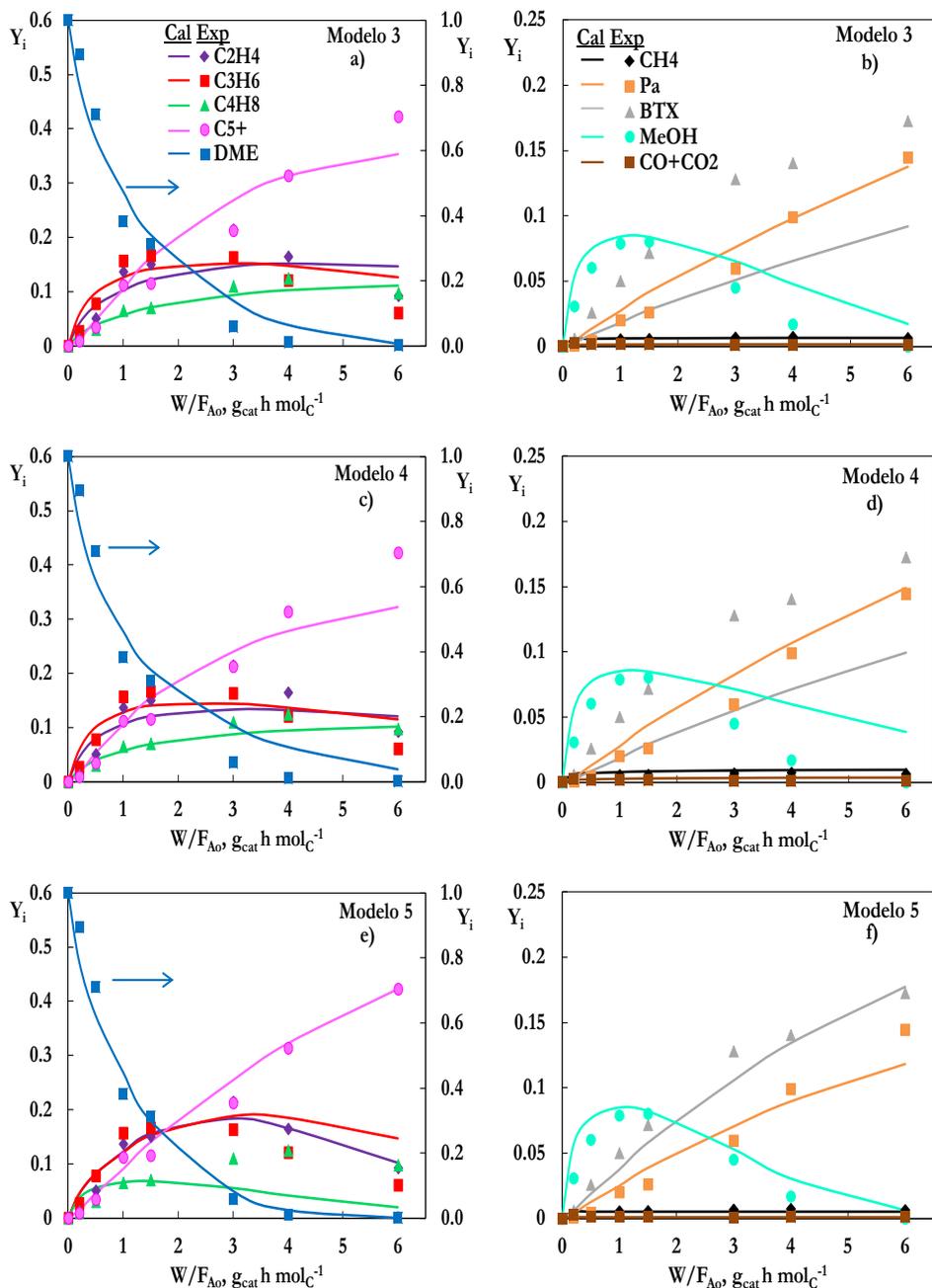


Figura A. 2. Comparación para los *Modelos* 3 (a y b, para los *lumps* mayoritarios y minoritarios), 4 (c y d) y 5 (e y f) de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo espacial de la concentración de los *lumps*, para 375 °C.

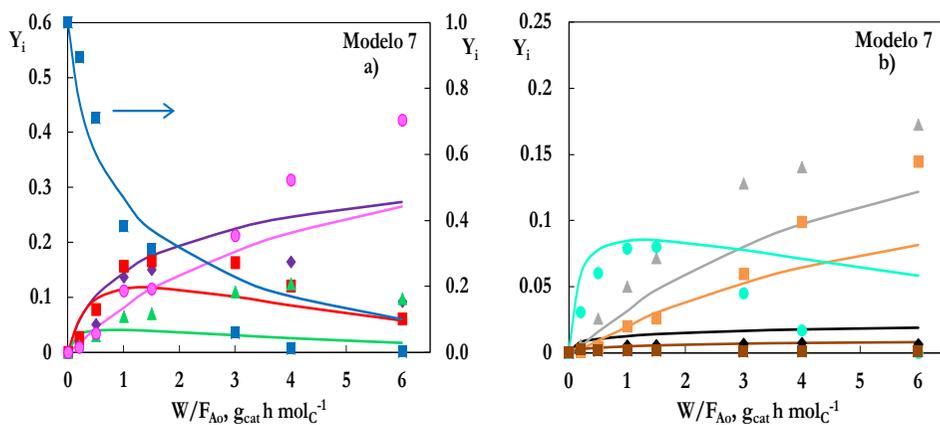


Figura A. 3. Comparación para el Modelos 7 (a y b, para los *lumps* mayoritarios y minoritarios) de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo espacial de la concentración de los *lumps*, para 375 °C.

ANEXO B. AJUSTES DEL MODELADO CINÉTICO CONSIDERANDO LA DESACTIVACIÓN

Tabla B. 1. Parámetros cinéticos de mejor ajuste y función objetivo para los diferentes modelos cinéticos de desactivación de la Tabla 7.12.

	6A	6B	6D	6E	6F
k_{d1} , h atm ⁻¹	$1.46 \cdot 10^{-1}$	$6.05 \cdot 10^{-1}$	2.42	$5.61 \cdot 10^1$	$4.25 \cdot 10^{-1}$
k_{d2} , h atm ⁻¹	-	$6.01 \cdot 10^{-1}$	-	-	$5.46 \cdot 10^{-2}$
E_{d1} , kJ mol ⁻¹	$3.40 \cdot 10^1$	7.50	$4.63 \cdot 10^1$	$4.65 \cdot 10^1$	1.25
E_{d2} , kJ mol ⁻¹	-	7.44	-	-	4.99
k_{dads} , h atm ⁻¹	$8.22 \cdot 10^{-1}$	$2.34 \cdot 10^{-2}$	$3.84 \cdot 10^{-2}$	$4.55 \cdot 10^{-1}$	$3.22 \cdot 10^{-2}$
E_{dads} , kJ mol ⁻¹	$5.42 \cdot 10^{-1}$	$3.03 \cdot 10^{-1}$	$7.56 \cdot 10^{-1}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$5.21 \cdot 10^{-1}$
d	3.32	5.55	3.83	7.95	5.45
F.O.	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$1.44 \cdot 10^{-1}$	$1.62 \cdot 10^{-1}$	$1.80 \cdot 10^{-1}$	$1.53 \cdot 10^{-1}$

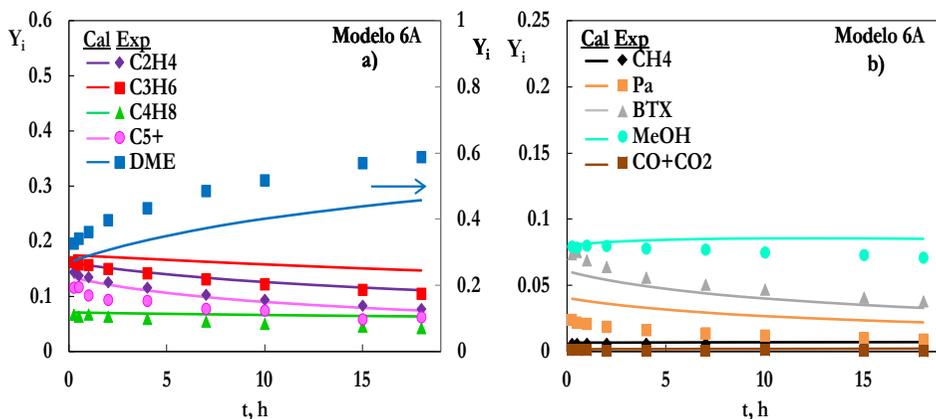


Figura B. 1. Comparación para el modelo cinético de desactivación 6A (a y b, para los lumps mayoritarios y minoritarios) de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo de la concentración de los lumps. Condiciones de reacción: 375 °C; tiempo espacial, $1.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$.

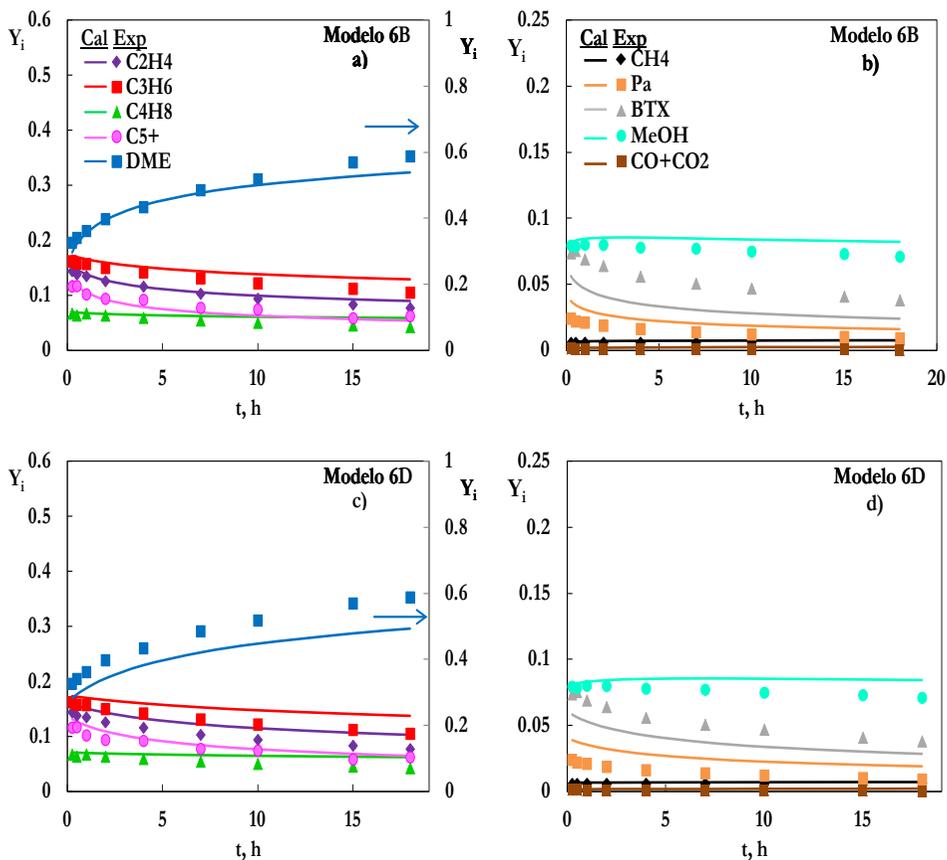


Figura B. 2. Comparación para los modelos cinéticos de desactivación 6B (a y b, para los lumps mayoritarios y minoritarios) y 6D (c y d) de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo de la concentración de los *lumps*. Condiciones de reacción: 375 °C; tiempo espacial, 1.5 g_{cat} h mol⁻¹.

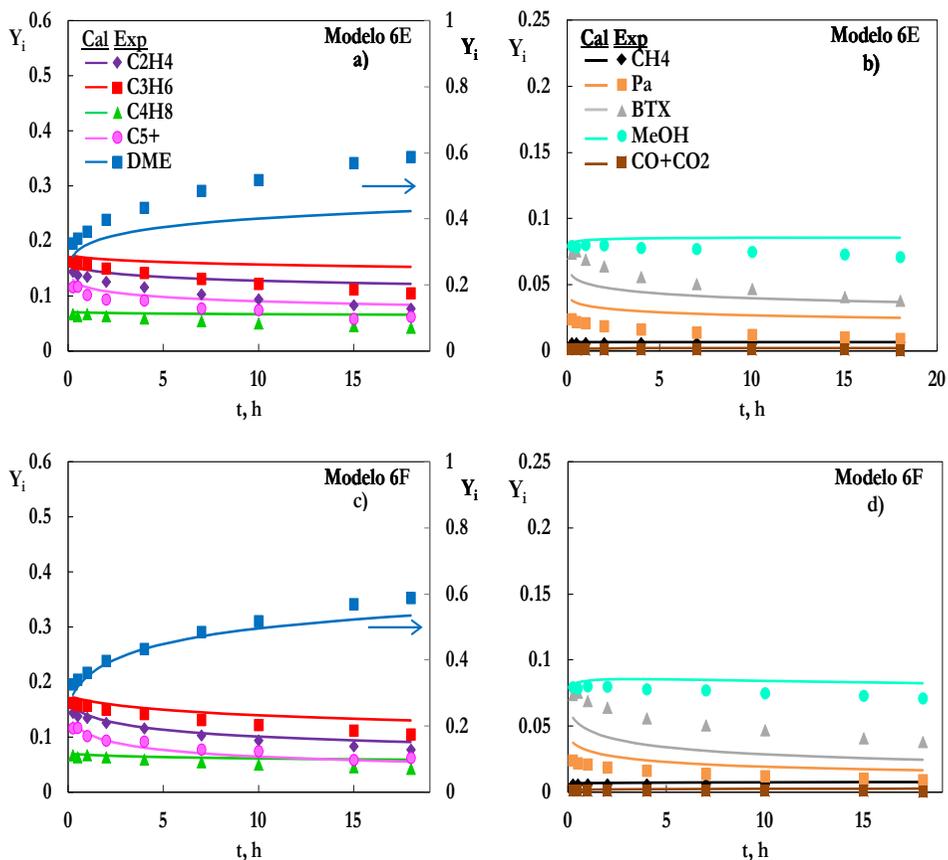


Figura B. 3. Comparación para los modelos cinéticos de desactivación 6E (a y b, para los lumps mayoritarios y minoritarios) y 6F (c y d) de los resultados experimentales (puntos) y calculados (líneas) de la evolución con el tiempo de la concentración de los *lumps*. Condiciones de reacción: 375 °C; tiempo espacial, 1.5 $g_{cat} h mol_C^{-1}$.

