



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Transformación de DME y de la mezcla DME/pentano en hidrocarburos sobre un catalizador de zeolita HZSM-5

Autor/a:
Pablo Belzunegui Gabilondo
Zuzendaria/Director/a:
Javier Bilbao

© 2017, se puede proteger poniendo "nombre y apellidos/izen abizenak" ezarriz babez zaitezke edo Lizentzia CC batekin babestu/o con una Licencia CC:

ÍNDICE

1. OBJETIVOS.....	1
2. INTRODUCCIÓN	2
2.1 PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIGERAS	2
2.1.1 Tecnologías desde fuentes fósiles	2
2.1.1.1 Craqueo con vapor	2
2.1.1.2 Craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) de fracciones pesadas del petróleo.....	2
2.1.1.3 Deshidrogenación de parafinas	2
2.1.1.4 Interconversión de olefinas	3
2.1.1.5 Craqueo catalítico de parafinas	3
2.1.1.6 Olefinas desde metano	3
2.1.2 Tecnologías en desarrollo y sostenibles	3
2.1.2.1 Olefinas desde biomasa	3
2.1.2.2 Olefinas desde residuos	4
2.2 EL DME	5
2.2.1 Propiedades	5
2.2.2 Economía actual del DME	6
2.2.2.1 Combustible	7
2.2.2.2 Vector de H ₂	7
2.2.2.3 Síntesis de DME con valorización de CO ₂	8
2.3 PRODUCCIÓN DE OLEFINAS DESDE DME Y SU MEZCLA CON PARAFINAS .	9
2.3.1 Conversión de DME.....	9
2.3.2 Conversión de mezclas de oxigenados y parafinas	11
2.3.3 El catalizador de zeolita HZSM-5	11
3. EXPERIMENTAL	13
3.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	13

3.1.1 Preparación.....	13
3.1.2 Caracterización.....	13
3.1.2.1 Propiedades físicas: Estructura porosa.....	13
3.1.2.2 Acidez total y distribución de fuerza ácida	13
3.1.2.3 Coque	14
3.2 EQUIPOS DE REACCIÓN Y DE ANÁLISIS	14
3.2.1 Equipo de reacción	14
3.2.2 Análisis de los productos.....	16
3.3 ÍNDICES DE REACCIÓN	16
4. RESULTADOS	18
4.1 PROPIEDADES DEL CATALIZADOR.....	18
4.2 CONVERSIÓN DE DME.....	19
4.2.1 Efecto de la temperatura de reacción	19
4.2.2 Efecto del tiempo espacial.....	21
4.2.3 Rendimiento y selectividad de olefinas.....	22
4.3 DESACTIVACIÓN	27
4.4 CONVERSIÓN CONJUNTA DE DME Y PENTANO	28
5. CONCLUSIONES	32
6. BIBLIOGRAFIA.....	33

1. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es progresar en el conocimiento de la conversión de dimetil éter (DME) en hidrocarburos y sobre la posibilidad de recircular las parafinas superiores, co-alimentadas con el DME, para intensificar la producción de olefinas ligeras. Con este objetivo se pretende contribuir al desarrollo de un proceso, el DTO (DME a olefinas), que tiene buenas perspectivas para sustituir al proceso MTO (metanol a olefinas) o complementarlo para la producción sostenible de olefinas, ante el mayor interés de producción del DME, con CO_2 como reactante junto con gas de síntesis.

Para cubrir este objetivo general se han establecido como objetivos particulares:

- La preparación y caracterización de un catalizador de zeolita HZSM-5 de reducida relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, para que tenga una elevada actividad de craqueo de parafinas (reacción más lenta que la de conversión de DME). Se preparará este catalizador con una estructura porosa jerarquizada, mediante la aglomeración de la zeolita HZSM-5 con boehmita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- El conocimiento del efecto de las condiciones de operación de reacción (temperatura, tiempo espacial y tiempo) en la conversión de DME y en el rendimiento y selectividad de productos (olefinas ligeras, parafinas ligeras, fracción C_{5+} no aromática, aromáticos BTX), determinando las condiciones más adecuadas para la producción selectiva de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$.
- La evaluación de la desactivación del catalizador por coque, y el análisis de este coque.
- La exploración de la capacidad de co-alimentar el n-pentano (compuesto modelo, que es el menos reactivo de los compuestos C_{5+} no aromáticos) junto con el DME, para evaluar las perspectivas de recirculación de la corriente de compuestos C_{5+} formados como subproductos en la conversión de DME.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIGERAS

Las olefinas ligeras son materias primas fundamentales en la industria petroquímica para la fabricación de polímeros, y su creciente demanda es satisfecha desde derivados del petróleo, intensificando la producción en los procesos de craqueo con vapor de naftas (orientado a la producción de etileno) y de craqueo catalítico en unidades FCC de fracciones pesadas (gasóleo de vacío o atmosférico), donde se obtienen las olefinas C₂-C₄ como una corriente secundaria. También, y con el objetivo principal de producción de propileno (de mayor demanda) se progresa hacia la implantación industrial de la deshidrogenación de parafinas y en la interconversión de las otras olefinas ligeras. Sin embargo, la necesidad de disminuir la dependencia del petróleo, ha dado lugar al estudio y creciente implantación industrial de rutas de producción de olefinas desde otras fuentes fósiles (carbón, gas natural), con mayores reservas y disponibilidad en la geografía mundial que las del petróleo (Wen y cols., 2015). Tienen un mayor interés desde el punto de vista de la sostenibilidad, nuevas rutas que utilizan biomasa o residuos de la sociedad de consumo como materia prima, y energías renovables (solar, eólica) para aportar la energía requerida en las etapas de producción (Amghizar y cols., 2017).

2.1.1 Tecnologías desde fuentes fósiles

2.1.1.1 Craqueo con vapor

El craqueo térmico con vapor de hidrocarburos (naftas) es actualmente el principal proceso industrial para producir olefinas, con etileno como olefina mayoritaria (Sadrameli, 2015). Es un proceso muy endotérmico, que se lleva a cabo a alta temperatura (800-900 °C), con elevados requerimientos energéticos (12-18 GJ t⁻¹) y en consecuencia, con una elevada emisión de CO₂ (Ren y cols., 2008).

2.1.1.2 Craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) de fracciones pesadas del petróleo

Las unidades de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) han establecido progresivamente entre sus objetivos (originalmente la producción de gasolina y en menor medida de diesel) la producción de olefinas, en particular de propileno (cuyo rendimiento es bajo en el craqueo con vapor). Tienen una gran capacidad instalada (en torno a 50 millones de barriles/día en una unidad de capacidad media) y son muy versátiles para la alimentación (gasóleo de vacío y atmosférico, de unidades de coque y residuo atmosférico). Resulta clave la utilización de catalizadores (de zeolita HY aglomerada en una matriz) con zeolita HZSM-5 como aditivo, para obtener un rendimiento de propileno en el intervalo 3-6% dependiendo de la alimentación. La contribución de la zeolita HZSM-5 a la elevada selectividad de olefinas C₂-C₄ es debida a su selectividad de forma y reducida capacidad de transferencia de H₂ de los centros ácidos, que favorece la formación de olefinas por craqueo monomolecular y atenúa su conversión en parafinas y aromáticos (Arandes y cols., 2000).

2.1.1.3 Deshidrogenación de parafinas

El interés por la investigación de este proceso ha aumentado para la valorización de las parafinas ligeras en el gas natural (de creciente disponibilidad) y sus limitaciones, en particular su elevado requerimiento energético, están siendo paliadas con la propuesta de

catalizadores más activos, selectivos y estables térmicamente (Zhu y cols., 2014), y mediante innovaciones en el reactor: i) con un reactor fluidizado de dos zonas, de reacción y de combustión del coque depositado en la primera; ii) con un reactor de membrana de Pd-Ag para desplazar el equilibrio de la reacción, mediante la separación de H₂ del medio de reacción (Montesinos y cols., 2015).

2.1.1.4 Interconversión de olefinas

La interconversión de olefinas persigue generalmente el aumento del rendimiento de propileno a partir de corrientes en las que son mayoritarios el etileno o los butenos. La ruta de metátesis está implantada industrialmente con la denominación de Tecnología de Conversión de Olefinas (OCT), por ABB Lummus Global, para producir propileno a partir de etileno y 2-buteno (Mol, 2004). El Proceso de Craqueo de Olefinas (OCP), está implantado como una unidad complementaria al proceso MTO (metanol a olefinas), para intensificar la producción de propileno mediante la conversión de olefinas C₄-C₈ obtenidas como subproductos (Tian y cols., 2015).

2.1.1.5 Craqueo catalítico de parafinas

Las parafinas lineales tienen un bajo índice de octano y poco interés comercial, de forma que son habitualmente separadas y recirculadas en diferentes unidades de proceso, generalmente en aquellas destinadas a la producción de olefinas. En consecuencia, la necesidad de intensificar la valorización del petróleo, explica un creciente interés por el desarrollo de unidades específicas para la producción de olefinas mediante craqueo de parafinas (Sadrameli, 2016).

2.1.1.6 Olefinas desde metano

El metano es un subproducto de diferentes procesos de refinería y su disponibilidad ha aumentado con las nuevas técnicas de extracción de gas natural, lo que ha llevado a potenciar su valorización como fuente alternativa al petróleo. El problema de su poca reactividad puede ser resuelto mediante hidroclicación catalítica, para obtener selectivamente clorometano, el cual se transforma en hidrocarburos sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 o SAPO-n, mediante un mecanismo de *pool* de hidrocarburos y con etapas de reacción similares a las de transformación del metanol (Nilsen y cols., 2009). Los resultados son esperanzadores, en particular para la producción de olefinas, y se propone utilizar a gran escala una tecnología similar a la del proceso MTO, con medidas adecuadas para retener el HCl subproducto, que sería recirculado al reactor de hidroclicación (Gamero y cols., 2015).

2.1.2 Tecnologías en desarrollo y sostenibles

2.1.2.1 Olefinas desde biomasa

Las rutas para la obtención de olefinas a partir de biomasa (Gamero, 2013) pueden ser: i) directas, mediante pirolisis térmica o catalítica de biomasa lignocelulósica o craqueo de aceites vegetales, e; ii) indirectas, mediante procesado catalítico de derivados de la biomasa, obtenidos mediante pirolisis rápida (bio-oil), fermentación (bio-etanol) o vía gasificación y síntesis (metanol, DME).

- Pirólisis y craqueo catalítico de biomasa

La pirolisis o degradación térmica en ausencia de oxígeno, y especialmente su modalidad de pirolisis rápida, es uno de los procesos más eficientes energéticamente para la valorización de la biomasa lignocelulósica y ha alcanzado un elevado nivel de desarrollo, con tecnologías de reacción sencillas y de bajo impacto ambiental (Butler y cols., 2011). La deshidratación-craqueo *in situ* en el reactor de pirolisis es eficaz para mejorar la calidad del bio-oil, pero la producción de olefinas C₂-C₄ apenas alcanza un 9% de rendimiento (Liu y cols., 2014).

- Craqueo catalítico de aceites

En el craqueo de aceite de soja con una zeolita modificada con Ni, se alcanza un rendimiento del 33% de olefinas C₂-C₄, pero con una elevada deposición de coque en el catalizador (Botas y cols., 2014).

- Procesado catalítico 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 lignina, y la consiguiente desactivación del catalizador, se ha propuesto un proceso con dos etapas en serie, facilitando la deposición controlada de la lignina pirolítica en un primer reactor, previo al reactor catalítico, de lecho fluidizado y con catalizador de zeolita HZSM-5 (Valle y cols., 2012).

- Procesado catalítico del bio-etanol.

La valorización del bio-etanol al igual que la del bio-oil tiene el interés añadido de evitar los costosos tratamientos de deshidratación requeridos para su uso como combustible (Kaminski y cols., 2008). El futuro de esta ruta está asociado a la de la fermentación, y el desarrollo industrial de su producción a gran escala desde biomasa lignocelulósica (Posada y cols., 2013)

2.1.2.2 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 la Waste-refinery, desde su perspectiva ideal, que es la recuperación de monómeros, en este caso las olefinas, y contribuyendo a minimizar los problemas medioambientales asociados al vertido o incineración de estos residuos.

- Valorización de plásticos (poliolefinas).

Los plásticos forman el 7% de la masa de los residuos sólidos urbanos y por su baja degradabilidad originan problemas medioambientales. Los procesos termoquímicos de reciclado terciario son los adecuados para valorizar las poliolefinas (2/3 de los residuos plásticos) (Lopez y cols., 2017). Las rutas más interesantes para recuperar los monómeros (olefinas) son: i) la pirolisis térmica o catalítica (con zeolita HZSM-5) (Elordi y cols., 2011); ii) el procesado en dos etapas en serie, de pirólisis-craqueo catalítico (con zeolita HZSM-5) (Artetxe y cols., 2012a) o de pirolisis-craqueo térmico a elevada temperatura (800 °C), obteniéndose con esta última estrategia rendimientos de olefinas ligeras (es mayoritario el etileno) superiores al 90% (Artetxe y cols., 2012b).

- Valorización de neumáticos.

En la pirólisis catalítica de trozos de neumático con catalizador de zeolita HZSM-5 puede obtenerse un rendimiento superior al 10% de olefinas ligeras, en condiciones de isothermicidad del lecho (500 °C) y reducido tiempo de residencia del gas, en paralelo con productos de interés comercial (limoneno, estireno y butadieno), una fracción líquida de interés como combustible y negro de humo adulterado (Arabiourrutia y cols., 2008).

2.2 EL DME

2.2.1 Propiedades

El DME es el éter con la fórmula química más simple ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) y no tiene enlaces C-C (Figura 1). En la Tabla 1 se muestran sus propiedades.

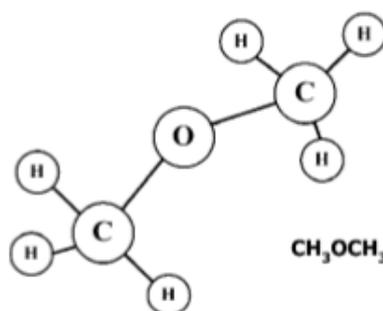


Figura 1. Estructura del dimetil éter (Arcoumanis y cols., 2008).

A concentraciones bajas apenas tiene olor, e incluso en concentraciones altas (>10% en volumen) no resulta tóxico, excepto un efecto narcótico en una prolongada exposición, que no resulta peligroso porque puede ser reconocido por el olor. Tiene un tiempo de vida medio en la atmósfera muy bajo (5 días) y su impacto medioambiental es reducido (Ahlgren y cols., 2008). Además, el DME es incoloro en condiciones atmosféricas estándar (0.1 MPa y 298 K) y tiene una baja relación C/H. En estado gas es más denso que el aire y en estado líquido su densidad es aproximadamente 2/3 la del agua. Su presión de vapor es similar a la de los gases licuados del petróleo (LPG: propano y butano), de modo que su almacenamiento y transporte se pueden realizar como los de los combustibles gaseosos de uso doméstico, si bien se requieren materiales adecuados (el politetrafluoroetileno (PTFE) es uno de los pocos polímeros que no se disuelven en DME).

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

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
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	1.37·10⁸
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

2.2.2 Economía actual del DME

La demanda de DME en 2015 ha sido de 7 millones de t y la proyección de esta demanda es de 80 millones de t para 2020, considerando que el 90 % irá destinado a su uso en Asia como combustible (mezclado con LPG). Las vías de expansión de la demanda están basadas en su

futura utilización como vector de H₂ y sobre todo en la producción de olefinas (sustituyendo al metanol).

2.2.2.1 Combustible

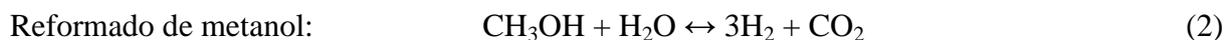
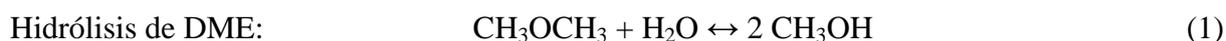
El DME es utilizado como propulsor y refrigerante, por su bajo impacto ambiental, pero a gran escala su principal consumo es como combustible. Además, no contiene ni azufre ni aromáticos, tiene un punto de ebullición bajo y por lo tanto, se evapora rápidamente una vez es inyectado en el motor. También tiene un elevado índice de cetano y una fácil disociación de los enlaces C-O a baja temperatura, por lo que resulta adecuado para motores diesel, con los inconvenientes de una baja densidad energética, una viscosidad baja, y una compresión más alta que el diesel (Bhattacharya y cols., 2013). Su aplicación como combustible doméstico, sustituyendo al LPG en zonas rurales, y mezclado con LPG, ha sido clave para el desarrollo socio-económico de los países asiáticos (en particular China y Corea del Sur), sustituyendo al carbón y contribuyendo a la drástica disminución de emisiones de CO, compuestos orgánicos volátiles (COV), aromáticos policíclicos (PAH) y partículas sólidas (PM) (Marchionna y cols., 2008). En los países asiáticos, el DME es obtenido por deshidratación del metanol, sintetizado a partir de carbón.

Para la generación de electricidad a gran escala, el DME vapor tiene un poder calorífico inferior de 14200 kcal Nm⁻³ y un gran potencial para ser utilizado en turbinas de gas en lugar de metano (8600 kcal Nm⁻³). En los resultados experimentales y de simulación obtenidos por Amoco y Haldor Topsoe en un ciclo combinado, han demostrado una eficiencia energética del 61-62 %, superior a la correspondiente al gas natural (Fleisch y cols., 2013). Además, se puede utilizar una calidad de DME de baja pureza, con agua y metanol formados como subproductos en su síntesis.

2.2.2.2 Vector de H₂

Otro de los intereses del DME es su uso como vector de H₂, porque además de tener ventajas como su obtención, almacenamiento, no toxicidad y distribución, la ausencia del enlace C-C y su alto contenido en hidrógeno (13% en masa frente al 12.5% del metanol) permite el reformado con vapor (SRD) a baja temperatura (<300 °C), que es ligeramente superior a la del metanol. Estas características facilitan su uso para celdas de combustible PEM a bordo de un vehículo (Hočevar y Summers, 2008). Además, la viabilidad de su producción a gran escala, asociada a la disponibilidad de gas de síntesis mediante gasificación y valorización de diferentes fuentes, que como el carbón y el gas natural son disponibles a gran escala, permite vislumbrar una buena perspectiva del DME como vector energético para la producción de H₂ a gran escala.

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



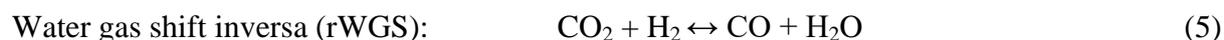
Además, tienen lugar las reacciones de gas de agua (WGS) y la no deseada de descomposición parcial de DME (Faungnawakij y cols., 2007).

La función metálica más utilizada en la preparación del catalizador es la de CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA), si bien ha sido sustituida por espinelas de CuM₂O₄ (M= Fe, Mn, Cr, Ga, Al,...), que son más estables, en particular la de CuFe₂O₄ (Oar-Arteta y cols., 2016a). Como función ácida destaca el interés de la zeolita HZSM-5 mejorada por desilicación mediante tratamiento alcalino (Oar-Arteta y cols., 2016b), y de la γ -Al₂O₃ obtenida por calcinación de boehmita (Oar-Arteta y cols., 2015).

2.2.2.3 Síntesis de DME con valorización de CO₂

El proceso implantado industrialmente para la síntesis de DME, consiste en dos etapas: i) síntesis de metanol, y; ii) deshidratación de metanol. La primera se realiza en un reactor multitubular de lecho fijo con catalizadores de CuO-ZnO-Al₂O₃, y es una reacción exotérmica y favorecida a alta presión y baja temperatura. La deshidratación, igualmente exotérmica, se realiza a presión atmosférica en reactor de lecho fijo adiabático, con γ -Al₂O₃ como catalizador (Fleisch y cols., 2012).

La síntesis directa de dimetil éter (DME), en una etapa (proceso STD, gas de síntesis a DME) integra las dos etapas en el mismo reactor, utilizando un catalizador bifuncional. Las reacciones implicadas en el proceso STD son:



También se produce la reacción secundaria de formación de parafinas (mayoritariamente metano):



Además de requerir un menor inmovilizado que el proceso de dos etapas, el proceso STD ofrece importantes ventajas termodinámicas (también respecto a la síntesis de metanol), al desplazarse el equilibrio de la síntesis de metanol (Ateka y cols., 2017), lo que permite trabajar a mayor temperatura y menor presión. En consecuencia, el coste de producción de DME, es menor que el de otros combustibles a partir de otras alternativas de valorización de gas de síntesis, como la síntesis de metanol o la Fischer Tropsch, particularmente cuando se utiliza la biomasa lignocelulósica como materia prima (Trippe y cols., 2013), y su implantación industrial ha adquirido un impulso (Bhattacharya y cols., 2013), motivado por la disponibilidad de gas natural y por el desarrollo tecnológico de producción sostenible de H₂ desde fuentes de energía no fósiles y sin emisiones de CO₂ (biomasa, solar y eólica) (Melikoglu, 2014). Además, al favorecerse la termodinámica de la etapa de síntesis de metanol puede utilizarse una menor relación H₂/CO que en la síntesis de metanol (Al-Dughaiter y de Lasa, 2014) e incorporar CO₂ en la alimentación. Atendiendo a esta capacidad, Olah y cols. (2009) consideran al proceso STD clave para la valorización de CO₂ a gran escala. En la Figura 2 se muestra un esquema del ciclo sostenible de la síntesis de DME desde biomasa (vía gasificación) y de su utilización.

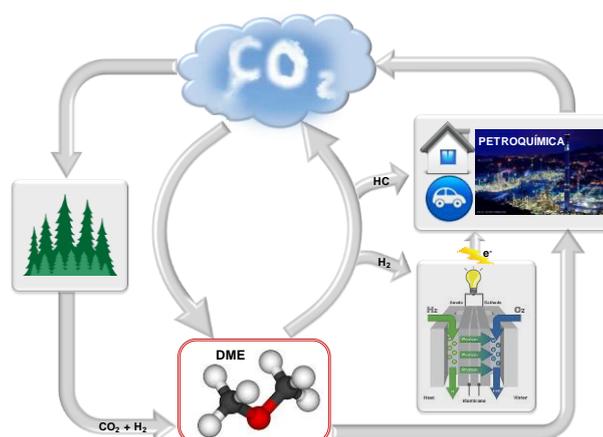


Figura 2. El DME como intermedio en la valorización de CO₂ y como materia prima sostenible.

La incorporación de CO₂ como co-alimentación ha impulsado el desarrollo de catalizadores bifuncionales de nueva generación, con funciones metálicas de CuO-ZnO-MnO (CZMn) y CuO-ZnO-ZrO₂ (CZZr) y con SAPO-18 como función ácida (Ateka y cols., 2016). Otra iniciativa es la utilización de catalizadores core-shell (Figura 2) con objeto de localizar las etapas de síntesis de metanol y WGS inversa (rWGS) en el núcleo metálico y la deshidratación del metanol en la periferia ácida (Sánchez-Contador, 2017). El objetivo complementario de separar el H₂O del medio de reacción, para desplazar el equilibrio de síntesis de metanol, está llevando al desarrollo de reactores de membrana hidrofílica para este proceso (Diban y cols., 2013).

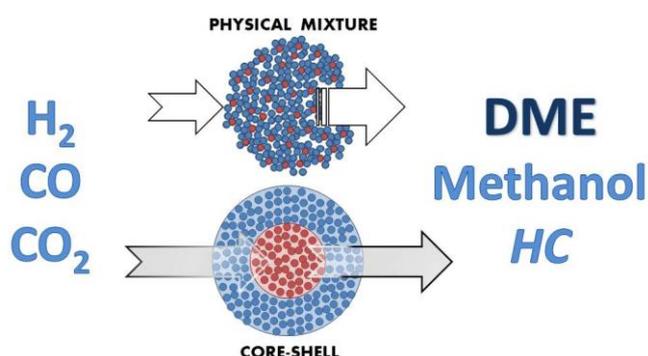


Figura 3. Estructura de un catalizador bifuncional preparado por mezcla física y con estructura core-shell.

2.3 PRODUCCIÓN DE OLEFINAS DESDE DME Y SU MEZCLA CON PARAFINAS

2.3.1 Conversión de DME

La conversión de DME en olefinas ha sido poco estudiada individualmente, porque generalmente se ha considerado como una etapa muy rápida del proceso MTO, en el que el metanol es rápidamente deshidratado a DME y H₂O, con los tres componentes en equilibrio termodinámico. Igualmente, se ha considerado que la formación de olefinas C₂-C₄ desde los

oxigenados (metanol y DME) sigue un mecanismo que tuvo la denominación original de “pool de hidrocarburos” y posteriormente “de doble ciclo”, que distingue dos rutas de formación de olefinas, relacionadas entre sí: i) metilación-dealquilación de intermedios aromáticos (polimetilbencenos); ii) metilación-craqueo de olefinas (Wang y cols., 2015).

En los pocos resultados experimentales de la bibliografía sobre la transformación de DME en olefinas (Al-Dughaiter y de Lasa, 2014), se ha constatado que el DME es más reactivo que el metanol, lo que ha sido atribuido a diferentes causas complementarias (Pérez-Uriarte y cols., 2016a): i) su mayor afinidad por los protones de la zeolita; ii) la existencia de una ruta de formación directa de propileno; iii) la diferente concentración de agua en el medio de reacción (mayor en la conversión de metanol, que se deshidrata a DME), lo que tiene una comprobada incidencia de atenuación de la formación de olefinas, y de coque.

Si bien se puede considerar que la tecnología de reactor-regenerador de lecho fluidizado del proceso MTO, es adecuada para el proceso DTO, el mayor avance de la reacción y la mayor desactivación, dan lugar a que el catalizador y las condiciones óptimas de operación sean diferentes, lo que aconseja el estudio de este proceso considerando sus características particulares.

Al igual que en el proceso MTO, se ha comprobado que un catalizador de zeolita HZSM-5 con elevada relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (baja acidez), es adecuado para obtener un elevado rendimiento de olefinas, con una moderada desactivación. Con catalizadores de estas características, Pérez Uriarte y cols. (2016a-d) han estudiado diferentes aspectos clave para el desarrollo del proceso DTO (dimetil éter a olefinas) (catalizador adecuado, condiciones de reacción, esquema y modelo cinético, desactivación y regenerabilidad del catalizador). Entre los resultados, destacan: i) la propuesta de un modelo cinético con 11 *lumps* (Figura 3), con una constante cinética de reacción del DME que es 20 veces superior a la del metanol, a 350 °C, lo que permite realizar la reacción al menos 50 °C por debajo del proceso MTO (que se realiza industrialmente a 450 °C) (Tian y cols., 2015); ii) el buen comportamiento del catalizador de zeolita HZSM-5 respecto al SAPO-34 utilizado en el proceso MTO; iii) la conveniencia de valorizar la corriente de parafinas C_{5+} generada como subproductos, intensificando la producción de olefinas.

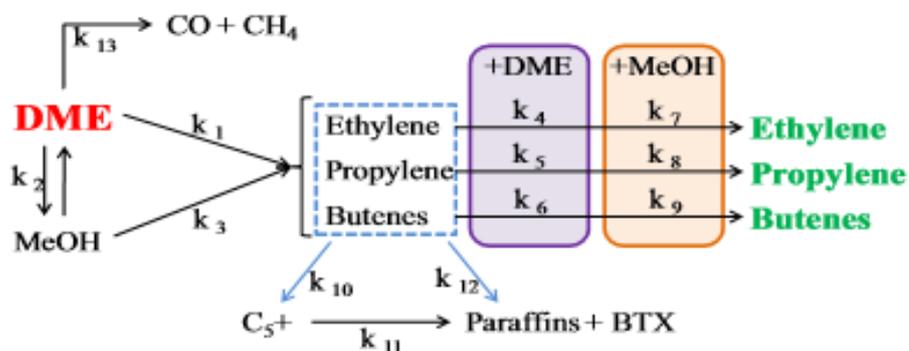


Figura 4. Transformación de DME en olefinas (Pérez-Uriarte y cols., 2016d).

2.3.2 Conversión de mezclas de oxigenados y parafinas

Dado que no hay referencias directas en la bibliografía sobre la conversión de una mezcla de DME y parafinas en olefinas, se deben considerar como tales los resultados sobre la conversión de la mezcla metanol/parafina, reacción denominada en la bibliografía CMHC (craqueo combinado de hidrocarburos y metanol) (Martin y cols., 1989) y que tuvo como objetivo original realizar la conversión de metanol en olefinas en condiciones más fácilmente controlables, de neutralidad energética, compensando el calor desprendido en la conversión de metanol (reacción muy exotérmica) con el requerimiento energético del craqueo de la parafina. El proceso ha sido estudiado en profundidad con la mezcla metanol/butano (Mier y cols., 2010) determinando que se requiere una zeolita HZSM-5 con reducida relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para que sea notable la conversión del butano, debido a su baja reactividad y en particular en un medio con elevado contenido de agua. Es destacable la sinergia en la conversión del oxigenado y de la parafina, lo que mejora el rendimiento de olefinas y atenúa la desactivación del catalizador. Entre las causas de esta sinergia se han establecido: i) la relación entre los mecanismos de las dos reacciones, con activación del mecanismo de “doble ciclo” de la conversión de metanol por las olefinas rápidamente formadas en el craqueo del butano, y; ii) la atenuación de la deposición de coque por el agua formada en la conversión del metanol, así como por la transferencia de hidrógeno desde los intermedios del craqueo del butano hacia los precursores del coque.

2.3.3 El catalizador de zeolita HZSM-5

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, tridimensionales y microporosos (Razavian y Fatemi, 2015) y su uso generalizado en procesos catalíticos es consecuencia de sus variadas estructuras, que exhiben diferencias en el tamaño de cristal, morfología, topología y tamaño de los poros, y naturaleza y cantidad de los centros ácidos. Los parámetros principales para su selección para un determinado proceso, son la distribución y fuerza de sus centros ácidos, y la topología y tamaño de poros de los canales, propiedades que condicionan la selectividad de activación de las etapas del sistema de reacción y la selectividad de forma (Catizzone y cols., 2017).

La zeolita HZSM-5 tiene una estructura cristalina tridimensional, propia de la familia pentasil, formada por anillos de 5 tetraedros, que forman una serie de canales elípticos (microporos) de dos tipos, que se cruzan perpendicularmente (Figura 4). Estos canales son las aberturas elípticas del anillo de 10 unidades tetraédricas y unos son rectos (0.52x0.56 nm) y los otros en zig-zag (0.51x0.55 nm) (Mc Cusker y Baerlocher, 2001).

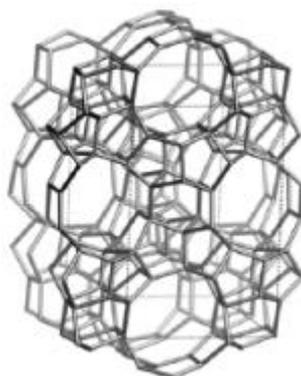


Figura 5. Estructura de la zeolita HZSM-5 (Pérez Uriarte, 2016).

Un objetivo nuclear para potenciar la formación de olefinas desde diferentes alimentaciones ha sido disminuir la densidad de centros ácidos y moderar la fuerza ácida de los centros de la zeolita HZSM-5, para atenuar las reacciones secundarias (transferencia de hidrógeno, ciclación, condensación a aromáticos) que dan lugar a la formación de subproductos (parafinas, aromáticos y coque). La primera iniciativa para este objetivo es seleccionar una elevada relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Wu y Kaeding, 1984) Además, puede modularse la acidez mediante diferentes estrategias: tratamiento con álcali, incorporación de P, deposición de SiO_2 , sustitución de Si^{4+} por Fe^{3+} entre otras (Gayubo y cols., 2010; Epelde y cols., 2014).

Por otro lado, la estructura tridimensional de los poros, sin “cajas” en las intersecciones, confiere a la zeolita HZSM-5 una notable estabilidad, al facilitar la circulación de los precursores del coque hacia el exterior, lo que dificulta el bloqueo interno de los poros. Esta es una ventaja respecto al SAPO-34 utilizado industrialmente en el proceso MTO, que si bien es más selectivo para la formación de olefinas ligeras, debido a la mayor severidad de su selectividad de forma, sin embargo es desactivado rápidamente por el bloqueo de los poros por coque (Bleken y cols., 2012). Además, la estructura porosa de la zeolita HZSM-5 es más adecuada para la obtención selectiva de propileno que la del SAPO-34, lo que motiva el que se utilice industrialmente en el proceso MTP (metanol a propileno) de Lurgi (Huang y cols., 2016). Estrategias como la desilicación parcial de la zeolita HZSM-5 mediante tratamiento alcalino (Gayubo y cols., 2010) dan lugar a la destrucción parcial de la estructura cristalina con la generación de una estructura porosa jerarquizada, con mesoporos que facilitan la difusión de los precursores del coque y atenúan el bloqueo de las bocas de los microporos de los cristales de zeolita. Esta estructura jerarquizada es potenciada mediante la aglomeración de los cristales de zeolita en una matriz mesoporosa. Pérez-Uriarte y cols. (2016b) han propuesto la formación de una matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando boehmita como binder, con buenos resultados para atenuar la desactivación en la conversión de DME en olefinas.

3. EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

3.1.1 Preparación

La zeolita comercial HZSM-5 (con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$) ha sido suministrada en forma amónica por Zeolyst Int., y tras su calcinación a $575\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h) para que adquiriera su forma ácida, es aglomerada con boehmita (Sasol Germany) y con una dispersión coloidal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 22 % en masa), para que resulte una composición final de zeolita/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 50/30/20, en masa. En un agitador se coloca la dispersión coloidal y después se le añade la boehmita lentamente hasta tener una mezcla homogénea. A continuación, se le añade la zeolita y se deja agitando 3 h. Después, se hacen los extruidos y se dejan secar al aire durante 24 h. Por último, se tamiza para seleccionar el tamaño deseado (entre 0.125 y 0.3 mm) y se calcina durante 2 h a $575\text{ }^\circ\text{C}$ con una secuencia de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.1.2 Caracterización

3.1.2.1 Propiedades físicas: Estructura porosa

La medida de la superficie específica BET y de las propiedades de los micro y mesoporos del catalizador se ha llevado a cabo mediante adsorción-desorción de N_2 (Micromeritics ASAP 2000). El procedimiento consiste en una desgasificación previa de la muestra durante 8 h, a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y a vacío (10^{-3} mmHg), seguida de la adsorción-desorción de N_2 en múltiples etapas de equilibrio, a 77 K y valores de presión relativa entre 0.01 y 1. El volumen de microporos se ha determinado con la ecuación Harkins-Jura, por ajuste de los valores experimentales en el intervalo de espesor estadístico t entre 3 y 6.5 \AA .

3.1.2.2 Acidez total y distribución de fuerza ácida

La acidez total y la distribución de fuerza ácida del catalizador se han determinado mediante el seguimiento de la adsorción-desorción de terc-butilamina (t-BA) por calorimetría-termogravimetría y espectrometría de masas. El equipo utilizado ha sido un calorímetro TG-DSC111 (con una bomba de inyección Harvard) provisto de un controlador CS32, acoplado a una microbalanza B111, y mediante una línea calorifugada a un espectrómetro de masas Thermostat Balzers Instruments. Este equipo permite la medida simultánea de flujo de calor y la 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. 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 resultado de desorción a temperatura programada (TPD) de la t-BA se obtiene mediante el análisis espectrométrico de los butenos formados por craqueo de la t-BA.

El procedimiento experimental consta de las siguientes etapas:

- 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} .
- Saturación de la muestra mediante inyección continua de la base ($150\text{ }\mu\text{l min}^{-1}$ de t-BA a $100\text{ }^\circ\text{C}$).
- Barrido con He (20 ml min^{-1}) de la base fisisorbida (a $100\text{ }^\circ\text{C}$ con terc-butilamina).

- TPD o desorción de la base quimisorbida, mediante el calentamiento de la muestra a 5 °C min^{-1} hasta 500 °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.

3.1.2.3 Coque

El contenido de coque depositado sobre el catalizador ha sido medido por oxidación a temperatura programada (TPO) con aire, en una termobalanza (TGA Q5000), tras un barrido a 400 °C con N_2 (50 ml min^{-1}). Las muestras son sometidas a las siguientes etapas:

- Estabilización de la temperatura inicial, en flujo de N_2 , 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.

3.2 EQUIPOS DE REACCIÓN Y DE ANÁLISIS

3.2.1 Equipo de reacción

El equipo de reacción (Figura 6) ha sido una unidad automatizada (PID Eng. & Tech. Microactivity-Reference), provista de un reactor de lecho fijo acoplado a un microcromatógrafo de gases, para analizar en línea los productos de la reacción. Las variables de operación se controlan mediante un software denominado Process@.

Los gases se alimentan al reactor mediante medidores de flujo máxicos (Bronkhorst High-Tech B.V. Series) complementados con válvulas de corte y antirretorno (como protección frente a los cambios de dirección del flujo de gases), y un sistema de lectura para medir y controlar el caudal. Las corrientes alimentadas al sistema de reacción son las siguientes:

- Gases inertes: N_2 o He para arrastrar los productos al cromatógrafo.
- Aire para la regeneración.
- Gases reactivos: DEM, pentano y su mezcla.

Las corrientes de alimentación, tanto líquidas como gaseosas, acceden a un recinto caliente, donde se homogenizan y precalientan a 150 °C , para evitar condensaciones. Estas corrientes llegan a una válvula de actuación neumática de 6 puertos que permite dirigir los reactantes al reactor o enviar la alimentación al sistema de análisis en bypass.

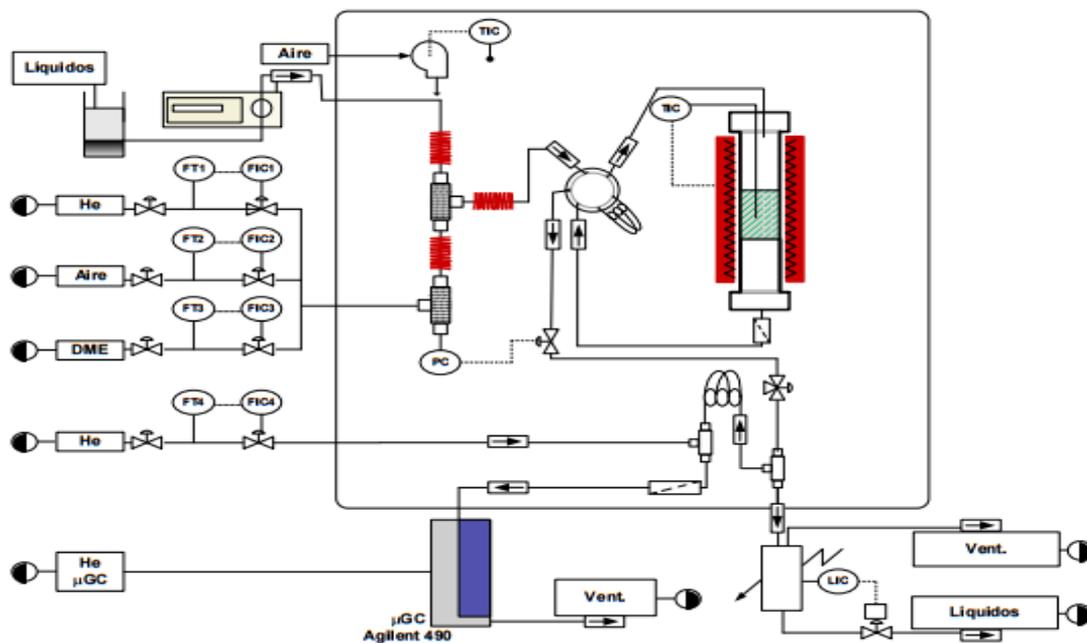


Figura 6. Diagrama del equipo de reacción (Pérez Uriarte, 2016).

El reactor está construido en acero inoxidable 316, con 9.1 mm de diámetro interno y 100 mm de longitud efectiva. Puede operar hasta 800 °C, a una presión de 100 bares y con una masa de catalizador de hasta 200 mg. Está colocado dentro de un horno cilíndrico de acero inoxidable, calentado mediante una resistencia eléctrica recubierta de cerámica.

El lecho catalítico está compuesto por material inerte (carborundum) y la masa de catalizador requerida para la reacción. La función del inerte es favorecer la isothermicidad del lecho y mantener una altura uniforme para todos los valores del tiempo espacial. Se dispone una capa adicional de inerte a la entrada de los reactantes, para evitar rutas preferenciales del flujo. Para proteger el sistema de válvulas de posibles finos del catalizador y/o inertes, el reactor dispone de filtros a la entrada y salida.

El control y la monitorización de la temperatura del reactor se realiza mediante controladores digitales (TOHO TTM-005 Series) y la medida se realiza con termopares de tipo K. La presión se mide mediante un medidor de tipo Sensor-Technik-Wiedemann, a la salida del reactor, el cual mide sobrepresiones entre 100 mbar y 100 bares.

Durante la reacción, una fracción de productos se diluye en una corriente de He y se envía aproximadamente cada 8 min al cromatógrafo de gases para su análisis. La corriente restante atraviesa una célula Peltier a 0 °C, para la separación de los compuestos de mayor peso molecular (que condensan) de los gases no condensables (enviados a venteo). El sistema dispone de un sensor de nivel y de un controlador que actúa sobre una válvula de aguja para la extracción controlada de los líquidos condensados.

Las variables de operación durante la reacción se miden mediante el software Process@. Antes de la etapa de reacción, se lleva a cabo una etapa de acondicionamiento para eliminar el agua adsorbida en los centros ácidos del catalizador. Después se realizan las siguientes sesiones:

Sesión 1: Establecer las variables de operación (temperatura del reactor y de la caja caliente, presión y configuración en modo bypass).

Sesión 2: Estabilización de los caudales de N₂ y He (que arrastra los productos al cromatógrafo).

Sesión 3: Calentamiento de la caja caliente y el reactor. Del reactor desde 300 °C a 550 °C con una secuencia de 10 °C min⁻¹.

Sesión 4: Estabilización del reactor a 550 °C, con aire (sin N₂) durante 2 h.

Sesión 5: Enfriamiento del reactor hasta la temperatura de reacción, con N₂.

Sesión 6: Actuación sobre el modo bypass para regular el caudal de DME.

Sesión 7: Etapa de reacción durante 15 h.

Sesión 8: Enfriamiento del equipo hasta temperatura ambiente.

Sesión 9: Parada de todo el equipo.

3.2.2 Análisis de los productos

Los productos de la reacción son enviados al micro-cromatógrafo de gases (Agilent 3000 Micro GC), que dispone de 4 módulos analíticos, con sus correspondientes columnas:

- Molecular sieve (MS-5): Se analizan los gases más ligeros, CO y CH₄, así como el H₂, O₂ y N₂.
- Poparak Q (PPQ): Se separan los gases CO₂, parafinas y olefinas C₂-C₄, y DME que no ha reaccionado.
- Alumina: Se separan las parafinas y olefinas C₄-C₅.
- 5CB (CPSIL): Se separan los alifáticos C₅-C₁₀ y aromáticos BTX (Benceno, Tolueno y Xilenos).

3.3 ÍNDICES DE REACCIÓN

La cuantificación de los resultados obtenidos se ha realizado mediante los siguientes índices de reacción: i) conversión; ii) rendimiento del compuesto i, y; iii) selectividad del compuesto i.

i) La conversión se define como el porcentaje de moles de DME convertidos:

$$X = \frac{F^0 - F}{F^0} \cdot 100 \quad (8)$$

siendo F⁰ y F los caudales molares (de DME o de DME y n-pentano) en la corriente de alimentación y en la corriente de productos.

ii) El rendimiento de cada producto de reacción i (R_i) se define a partir de la relación de los caudales molares del producto y del caudal molar de la alimentación, con los dos caudales en unidades de C contenidas.

$$R_i = \frac{F_i}{F^0} \cdot 100 \quad (9)$$

iii) La selectividad (S_i) se define a partir de la relación entre el caudal molar del producto i y el caudal molar de los productos orgánicos (F_j), en la corriente de salida del reactor, en unidades de C contenidas.

$$S_i = \frac{n_i \cdot F_i}{\sum_j (n_j \cdot F_j)} \cdot 100 \quad (10)$$

donde n_i y n_j son las unidades de C en cada componente.

4. RESULTADOS

4.1 PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

La Tabla 1 muestra las propiedades del catalizador, determinadas con las técnicas descritas en el Apartado 3.2. Se han relacionado las propiedades correspondientes a los micro y mesoporos (superficie específica BET (S_{BET}), superficie de mesoporos o externa (S_{ext}), superficie de microporos (S_{micro}) y volumen de microporos (V_{micro})). Además se dan los valores de acidez total ($\text{mmol}_{\text{t-BA}}$) y de las temperaturas de la curva TPD ($T_{\text{máx},1}$ y $T_{\text{máx},2}$) correspondientes al craqueo de t-BA sobre los centros de mayor y menor fuerza ácida del catalizador, respectivamente.

Tabla 2. Propiedades del catalizador.

S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	281
V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.058
S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	133
S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	147
Acidez total (mmol (t-BA)^{-1})	0.424
$T_{\text{máx},1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	204
$T_{\text{máx},2}$ ($^{\circ}\text{C}$)	272

En la Figura 7a, en la que se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 se observa que la cantidad adsorbida crece de manera lineal, hasta una presión relativa de 0.7, para posteriormente aumentar bruscamente. Esta tendencia es característica de una estructura de poros jerarquizada, en la que la zeolita (que tiene un ascenso del volumen adsorbido de N_2 para mayor presión relativa) está embebida en un matriz mesoporosa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que da lugar a un aumento del volumen adsorbido a menor presión relativa y también a una histéresis más amplia.

La curva de TPD de t-BA de la Figura 7b, tiene dos picos, el primero mejor definido, con máximo a $204\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde a centros de fuerza ácida moderada y homogénea, correspondientes a la zeolita HZSM-5, mientras que el pico con máximo a $272\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde a centros con fuerza ácida baja, presentes en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que constituye la matriz. Estos centros débilmente ácidos son analizados utilizando t-BA, pero no son bien identificados con la medida habitual con NH_3 .

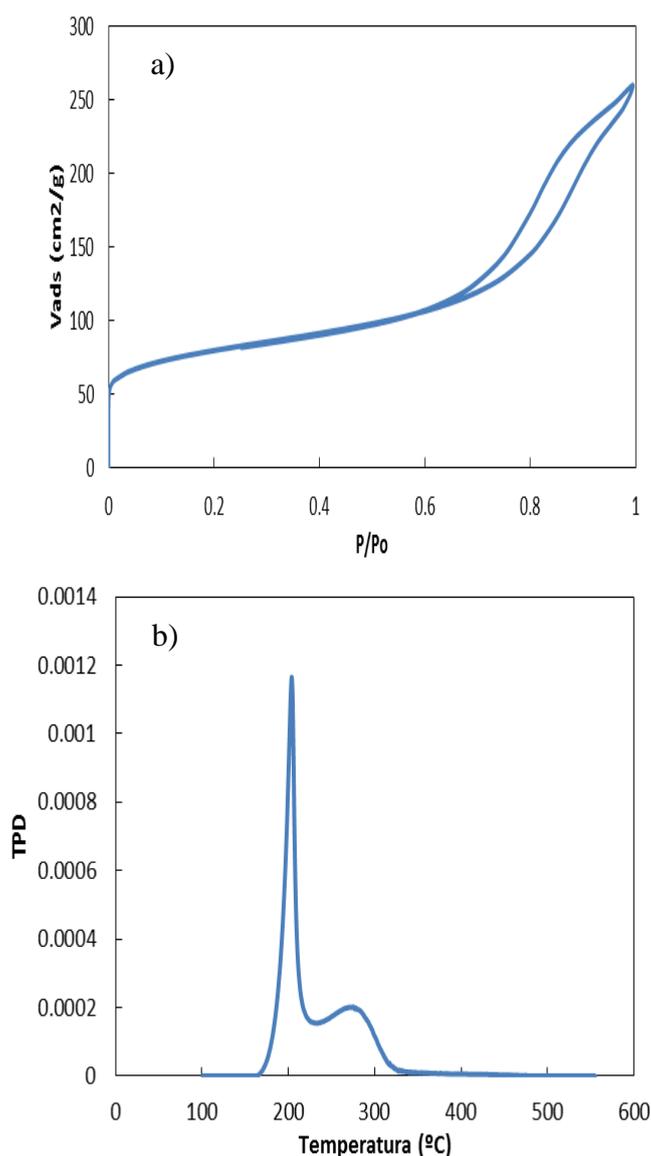


Figura 7. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 (a) y TPD de terc-butilamina (b) del catalizador fresco.

4.2 CONVERSIÓN DE DME

4.2.1 Efecto de la temperatura de reacción

En la Figura 8 se muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de DME. Las gráficas a y b corresponden a los tiempos espaciales de 0.5 y 2 ($g_{cat} h/mol_C$), respectivamente. Se observa que es muy importante el efecto de la temperatura sobre la conversión a tiempo de reacción cero (catalizador fresco) y sobre la desactivación. La conversión a tiempo de reacción cero aumenta al aumentar la temperatura, de forma que es muy baja a 325 °C y es completa a 400 °C, incluso para el tiempo espacial de 0.5 $g_{cat} h/mol_C$. Por otro lado, al aumentar la temperatura es más rápida la desactivación, tendencia que es algo más acusada para el valor menor del tiempo espacial (Figura 7a). Así, a 400 °C después de un periodo de conversión constante (porque el catalizador está en exceso) la conversión disminuye muy rápidamente, cruzando las curvas

correspondientes a menor temperatura, y tendiendo a unos valores de conversión remanente, que son menores al aumentar la temperatura.

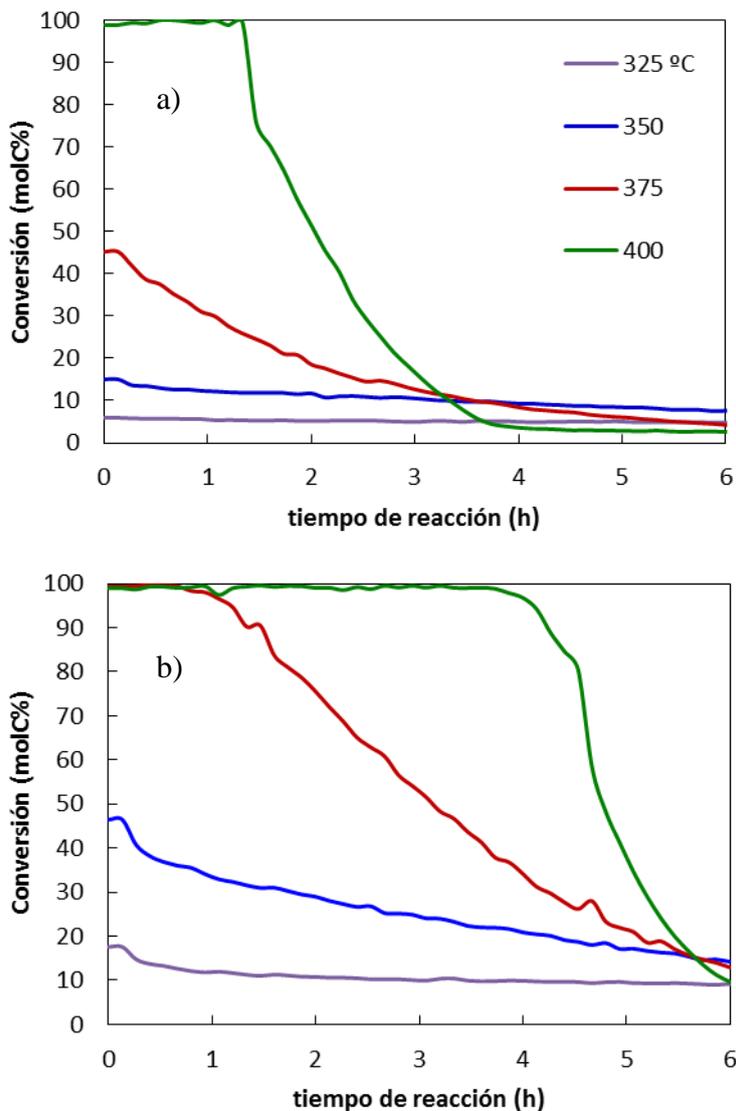


Figura 8. Efecto de la temperatura de reacción en la evolución con el tiempo de reacción de la conversión, para valores del tiempo espacial de $0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$ (a) y $2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$ (b).

Los resultados de la Figura 9 (cada gráfica corresponde a una temperatura) permiten evaluar el efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo del rendimiento de los productos y corresponden al tiempo espacial de $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$ (intermedio a los de los resultados en la Figura 8). En la Figura 9a, para 325 °C , el rendimiento de productos es muy bajo y no varía con el tiempo de reacción. A 350 °C (Figura 9b), el rendimiento de productos es algo mayor, con un rendimiento inicial notable de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ (17%), que disminuye lentamente con el tiempo de reacción, al igual que el rendimiento de compuestos C_{5+} no aromáticos, que es la principal fracción de los otros productos. En la Figura 9c (para 375 °C), es mayor el rendimiento inicial de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ y de los otros productos (C_{5+} , parafinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ y BTX), pero estos rendimientos disminuyen acusadamente con el tiempo de reacción, siendo prácticamente nulos a 6 h. En la Figura 9d (para 400 °C) las tendencias de evolución de los

rendimientos son diferentes, en particular las correspondientes a las olefinas C_2-C_4 y C_{5+} no aromáticos, con sendos máximos. Los rendimientos de los C_{5+} alcanzan un valor máximo (en torno al 32 %) para 1.5 h y las olefinas alcanzan un máximo del 41.7% a 2.53 h. El valor del rendimiento inicial de las parafinas C_2-C_4 y de aromáticos BTX es mayor que a menor temperatura, pero su tendencia es similar, disminuyendo continuamente con el transcurso del tiempo de reacción. Cabe señalar, que los rendimientos del CH_4 , CO y CO_2 (productos secundarios de la descomposición térmica del DME) son insignificantes hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$, pero ya son notables a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (resultados no mostrados), lo que supone una limitación para aumentar la temperatura por encima de 400°C con el objetivo de aumentar el rendimiento de olefinas.

En función de estos resultados, se observa que en condiciones de rendimientos de olefinas relativamente pequeños, como los comentados anteriormente, se pueden obtener sin embargo, elevadas selectividades de olefinas. Esto exige trabajar bien a baja temperatura (325 y $350\text{ }^\circ\text{C}$) y cortos tiempos de reacción, o bien a elevada temperatura (375 y $400\text{ }^\circ\text{C}$) y en un estado de desactivación parcial del catalizador. Estos resultados de selectividad de olefinas se comentarán posteriormente.

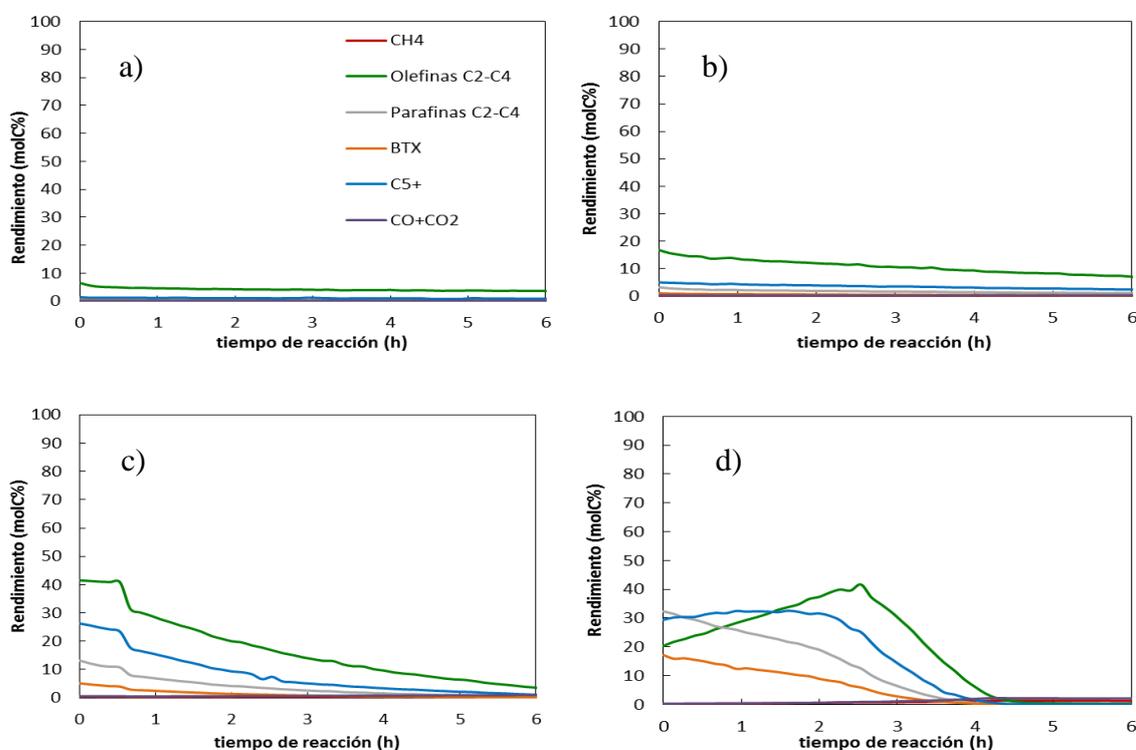


Figura 9. Evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de productos para diferentes temperaturas. $325\text{ }^\circ\text{C}$ (a) $350\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $375\text{ }^\circ\text{C}$ (c) y $400\text{ }^\circ\text{C}$ d). Tiempo espacial, $1\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}_C^{-1}$.

4.2.2 Efecto del tiempo espacial

En la Figura 10 se muestra el efecto del tiempo espacial sobre la evolución con el tiempo de los rendimientos de productos. Los resultados corresponden a $375\text{ }^\circ\text{C}$. La tendencia de los resultados en las Figuras 10a ($0.25\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}_C^{-1}$) y 10b ($0.5\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}_C^{-1}$) es similar, con un ligero aumento de los rendimientos de todos los productos al aumentar el tiempo espacial y sin que se pueda apreciar una diferencia significativa en la disminución de estos rendimientos con el tiempo, de forma que para 8 h el catalizador está completamente desactivado. Para el

tiempo espacial de $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$ (Figura 10c) hay un periodo de tiempo inicial en el que se mantienen prácticamente constantes los rendimientos de productos, que posteriormente disminuyen hasta hacerse nulos también en 8 h. Esta tendencia conduce para el mayor tiempo espacial estudiado ($2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$, Figura 10d) a la presencia de un máximo para los rendimientos de C_{5+} no aromáticos y para un tiempo mayor, se alcanza el máximo en el rendimiento de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$. Sin embargo, el rendimiento máximo de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ está en torno al 40 %, similar al máximo a tiempo de reacción cero para el tiempo espacial de $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$ (Figura 10c). Además la desactivación posterior es muy similar para estos dos valores del tiempo espacial.

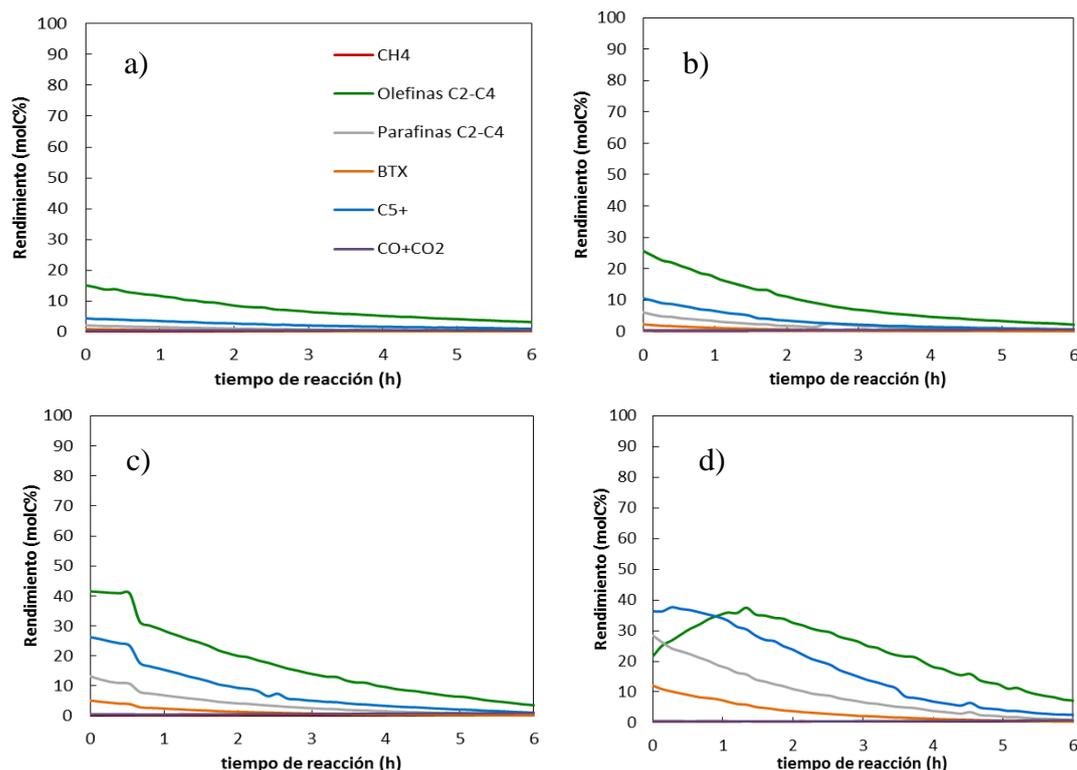


Figura 10. Evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos para diferentes valores del tiempo espacial: (a) 0.25 , (b) 0.5 , (c) 1 y (d) $2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$. Temperatura de reacción, $375 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.3 Rendimiento y selectividad de olefinas

En una aproximación a las condiciones óptimas (que requeriría de mayor experimentación, e incluso de un modelo cinético) se hace a continuación un análisis de las condiciones que dan lugar a un mayor rendimiento o a una mayor selectividad de olefinas.

En la Figura 11 se muestran los rendimientos de productos a $375 \text{ }^\circ\text{C}$, como ejemplo, para el tiempo de reacción correspondiente al mayor rendimiento de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$. Los resultados de la Figura 11a corresponden a un tiempo espacial de $0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$ y en estas condiciones los rendimientos son relativamente pequeños: olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$, 25.7%; parafinas $\text{C}_2\text{-C}_4$, 6.11%, C_{5+} no aromáticos, 10.57%. Los rendimientos son mayores al cuadruplicar el tiempo espacial (Figura 11b correspondiente a $2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$), observándose que si bien es mayor el rendimiento de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ (37.46%), también lo es el de parafinas $\text{C}_2\text{-C}_4$, aromáticos BTX y de compuestos C_{5+} no aromáticos, este del 30.44%.

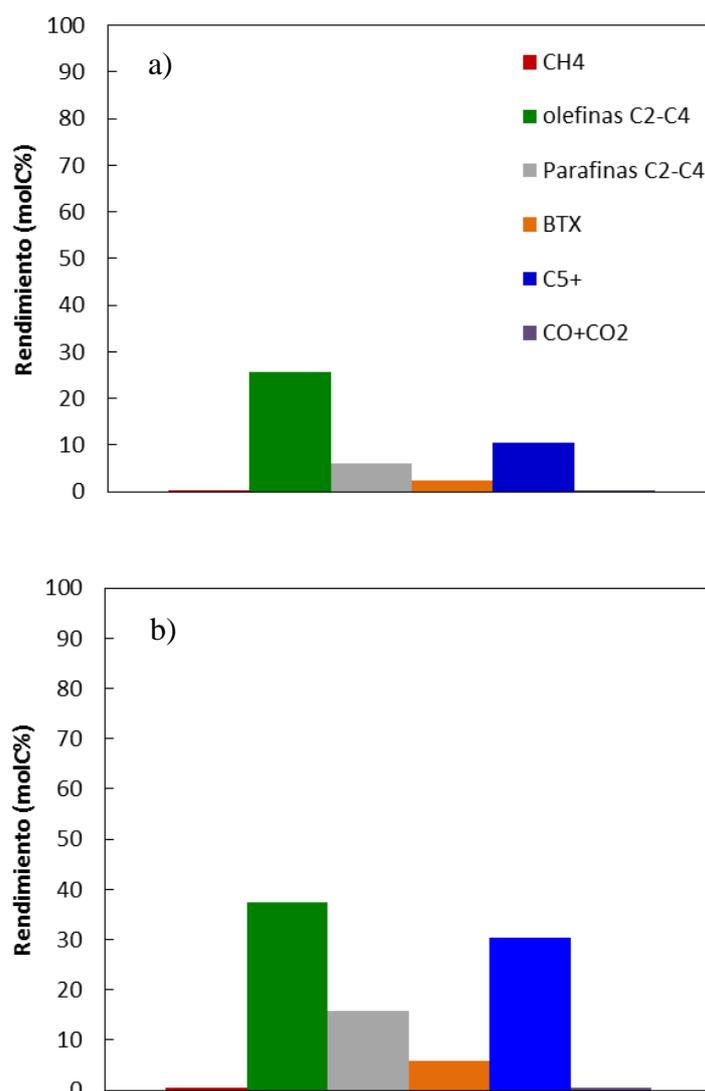


Figura 11. Rendimientos de productos correspondientes al tiempo de reacción en el que se maximiza la producción de olefinas, para tiempos espaciales de (a) 0.5 y (b) 2 g_{cat} h mol_C⁻¹. 375 °C.

En la Figura 12, se muestran los resultados de selectividades de olefinas (375 °C a tiempos espaciales de 0.5 g_{cat} h mol_C⁻¹ (Figura 12a) y 2 g_{cat} h mol_C⁻¹ (Figura 12b). Los resultados corresponden al tiempo en de reacción en el que se maximiza la selectividad de olefinas. Comparando las Figuras 12a y 12b, se observa que en estas condiciones de máxima selectividad de olefinas, la selectividad del resto de productos es similar para los dos tiempos espaciales. Para un tiempo espacial de 0.5 g_{cat} h mol_C⁻¹, la selectividad máxima de olefinas C₂-C₄ es del 41.06%, ligeramente mayor que la correspondiente a un tiempo espacial de 2 g_{cat} h mol_C⁻¹, que es de 39.2%. Por lo tanto, puede establecerse que en el estado de desactivación del catalizador de máxima selectividad de olefinas C₂-C₄, el tiempo espacial tiene poca influencia en la selectividad de los productos de reacción, lo que resulta interesante, para conseguir en paralelo dos objetivos (maximizar el rendimiento y la selectividad de olefinas), como se verá posteriormente.

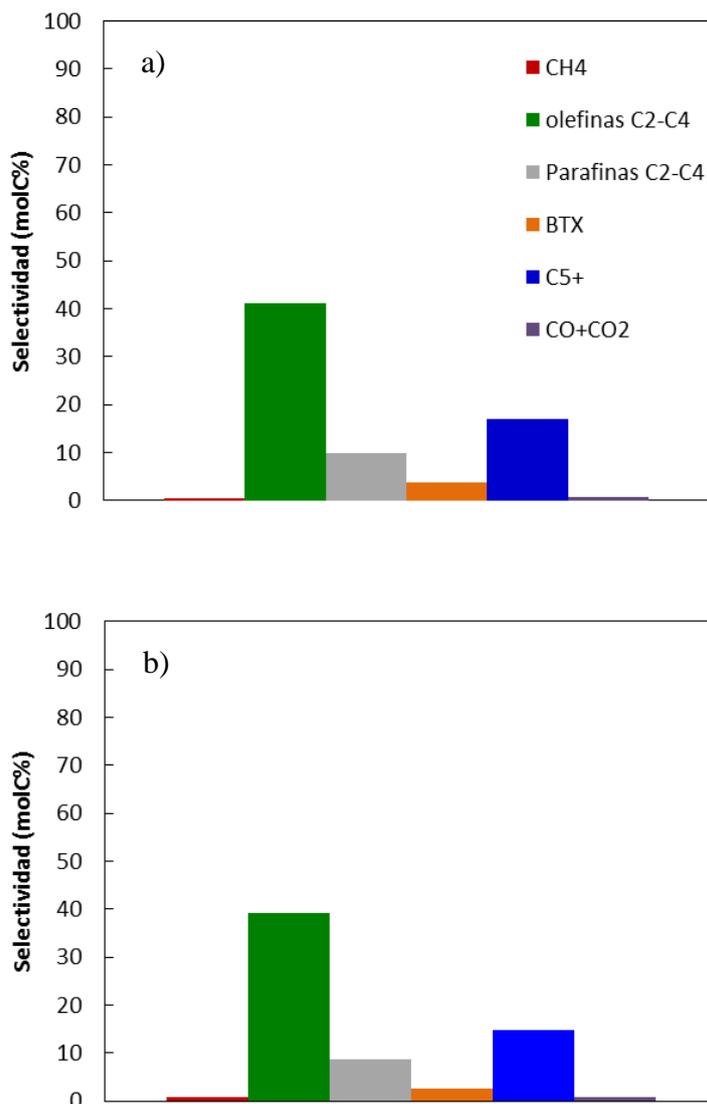


Figura 12. Selectividades de productos correspondientes al tiempo de reacción en el que se maximiza el rendimiento de olefinas C₂-C₄, para tiempos espaciales de 0.5 (a) 2 g_{cat} h mol_C⁻¹ (b). 375 °C.

Extendiendo el análisis de los resultados de rendimiento y selectividad de olefinas C₂-C₄ a todas las condiciones de operación, se han obtenido los resultados de la Tabla 2, en la que se han relacionado los valores máximos de estos índices de reacción para todas las condiciones (temperatura y tiempo espacial) estudiados. Hay que señalar que no se han incluido los resultados obtenidos a 325 y 350 °C con el tiempo espacial de 0.25 g_{cat} h mol_C⁻¹, porque los rendimientos son muy pequeños, y por tanto estas condiciones no son adecuadas.

Tabla 3. Valores máximos del rendimiento y selectividad de olefinas C₂-C₄, para diferentes valores de la temperatura y del tiempo espacial.

Tiempo espacial (g _{cat} h mol _C ⁻¹)	325 °C	350 °C	375 °C	400 °C
Rendimiento (molc%)				
0.25			15.11	43.57
0.5	4.11	10.05	25.69	51.54
1	6.57	16.86	41.52	41.66
2	10.89	26.13	37.47	40.98
Selectividad (molc%)				
0.25			39.79	46.08
0.5	34.34	38.25	41.06	59.18
1	36.84	40.34	41.58	41.73
2	37.09	41.33	39.2	41.6

Analizando los resultados en la Tabla 2, se determina que los valores máximos del rendimiento y de selectividad de olefinas C₂-C₄, con valores de 51.54% y 59.18%, respectivamente, se obtienen en las mismas condiciones, que son la temperatura máxima estudiada (400 °C) y un tiempo espacial intermedio (0.5 g_{cat} h mol_C⁻¹).

Los resultados anteriormente comentados son solo parcialmente acordes con el esquema cinético simplificado de la Figura 13, propuesto por Pérez-Urriarte (2016) para la transformación de DME en hidrocarburos. Este esquema considera a las olefinas C₂-C₄ como productos primarios del mecanismo principal de *pool* de hidrocarburos, y al resto de productos como productos secundarios, excepto al CH₄ y CO, que se forman con rendimiento notables por encima de 400 °C por craqueo del DME. La utilización en el presente trabajo de un catalizador muy activo, con zeolita HZSM-5 con menor relación SiO₂/Al₂O₃ que las utilizadas habitualmente en los estudios de conversión de metanol y que la utilizada en la preparación del catalizador de Pérez-Urriarte (2016), que tenía la producción de olefinas C₂-C₄ también como principal objetivo, justifica la significativa formación de parafinas C₂-C₄ (producto de la conversión de las olefinas por transferencia de hidrógeno) a valores bajos de la temperatura y del tiempo espacial y que pueden considerarse por tanto prácticamente productos iniciales, y sobre todo justifica el mayor avance del esquema de reacción de la Figure 13 para las mismas condiciones de reacción.

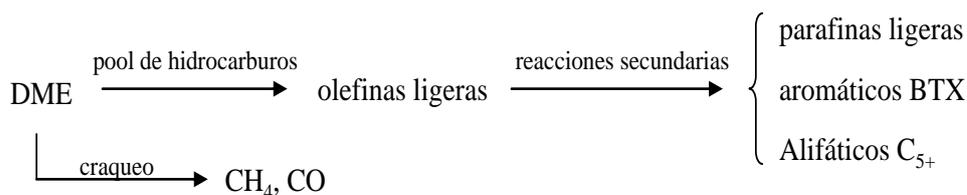


Figura 13. Esquema de reacción simplificado de la transformación de DME en hidrocarburos (Pérez-Uriarte, 2016).

Cabe señalar que el esquema de la Figura 13 es similar al bien establecido para la transformación de metanol (en equilibrio termodinámico con el DME desde la entrada del reactor, por la rápida deshidratación del metanol) (Chang y Silvestri, 1977). 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 únicamente la liberada en la transformación de los iones metoxi en olefinas ligeras mediante el mecanismo de *pool* de hidrocarburos. Esta menor concentración de H₂O en el medio de reacción es considerada un factor determinante del mayor avance de la reacción respecto a la del metanol en las mismas condiciones, o lo que es lo mismo de la mayor conversión “aparente” del DME respecto del metanol, e igualmente tiene una notable incidencia en la mayor velocidad de formación de coque (Pérez-Uriarte y cols., 2016b).

Si bien los resultados anteriores se han comentado desde la perspectiva del objetivo principal de producción de olefinas C₂-C₄, es importante señalar que se obtienen elevados rendimientos de otras fracciones de productos de diferente interés. Así, la fracción de compuestos C₅₊ no aromáticos, debería ser recirculada al reactor para ser co-alimentada con el DME (lo que se estudia posteriormente), tal como se realiza en el proceso MTO (Tian y cols., 2015). Por otro lado, los aromáticos BTX (Benceno, Tolueno y Xilenos) tienen una creciente demanda en la industria petroquímica y su obtención desde DME resulta una ruta sostenible. Las parafinas C₂-C₄ son una adecuada alimentación de las unidades de craqueo con vapor, para intensificar la producción de etileno (Sadrameli, 2015).

Además, debe observarse que la producción selectiva de olefinas C₂-C₄ se obtiene para un tiempo determinado de reacción, esto es, en un estado de desactivación del catalizador en el que están inhibidas las reacciones secundarias de las olefinas (transferencia de hidrógeno, ciclación, condensación, craqueo) del esquema de la Figura 13, para formar el resto de productos. En consecuencia y desde la perspectiva de alcanzar esta producción selectiva de olefinas C₂-C₄, se plantea la conveniencia de trabajar a gran escala con una tecnología similar a la del proceso MTO, por tanto con un reactor de lecho fluidizado con circulación de catalizador, cuyo tiempo medio de residencia en el reactor corresponda al tiempo que da lugar a la máxima selectividad de olefinas. Los resultados comentados anteriormente y los valores óptimos del tiempo de reacción pueden facilitar este objetivo de diseño. Así, por ejemplo, los resultados de la Figura 11b corresponden a 1.33 h, por lo que con este tiempo medio de residencia del catalizador en un reactor fluidizado con circulación de catalizador (establecido con el caudal de catalizador adecuado), se obtendrían resultados similares a los obtenidos aquí en un reactor de lecho fijo.

4.3 DESACTIVACIÓN

La viabilidad de la transformación en hidrocarburos del DME y de otros oxigenados (metanol, etanol y bio-oil) está condicionada por la rápida desactivación del catalizador por coque, que determina la tecnología de reacción, como se ha comentado, y que exige además la regenerabilidad del catalizador. En este apartado se pretende contribuir al conocimiento de la deposición de coque mediante el análisis TPO (temperatura de oxidación programada) del coque depositado a diferentes temperaturas de reacción. En la Figura 14a se muestran las curvas TPO y en la Figura 14b los contenidos de coque en el catalizador para las diferentes temperaturas, determinados a partir de las áreas de las curvas TPO. Los resultados corresponden al tiempo espacial de $2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$.

En la Figura 14b se observa que el contenido de coque aumenta al aumentar la temperatura, desde 5.07% a 325 °C hasta 9.92% a 400 °C. Comparando estos resultados con los de la Figura 9, se concluye que el contenido de coque del 5.07% apenas afecta a la actividad a 325 °C, pero éste es un valor límite porque para los valores superiores del contenido de coque la desactivación es notable, y muy rápida cuando el contenido de coque es mayor del 8%, como sucede a 375 °C.

Además, las curvas TPO de la Figura 14a indican un nivel de heterogeneidad del coque que aumenta al aumentar la temperatura. La curva TPO para el coque depositado a 325 °C tiene un pico mayoritario a 550 °C y previamente un hombro a 430-450 °C, lo que se debe interpretar que es consecuencia de la combustión de dos fracciones del coque con diferente dificultad de combustión (por su diferente ubicación en la partícula de catalizador o por su diferente naturaleza). Al aumentar la temperatura de reacción aumentan las cantidades de las dos fracciones de coque, pero en mayor medida la del coque correspondiente al hombro a menor temperatura, hasta el punto de que para 400 °C este hombro es un pico con un máximo desplazado a mayor temperatura (500 °C) que prácticamente se solapa con el pico a 550 °C.

Para interpretar la diferencia en las curvas TPO para diferentes temperaturas, y en consecuencia para diferentes niveles de deposición de coque, deben considerarse los conocimientos previos adquiridos en la combustión de coque depositado en catalizadores con una estructura porosa jerarquizada de zeolita HZSM-5 embebida en una matriz (Ibañez, 2016). Se considera que el pico a menor temperatura corresponde a la combustión de una fracción de coque (coque I) que está ubicado en la estructura de meso y macroporos de la matriz, lo que facilita su combustión, al estar favorecido el contacto aire-coque, respecto a la combustión del coque depositado en el interior de los microporos de la zeolita (coque II), al que corresponde el pico a mayor temperatura en la curva TPO (Epelde y cols., 2015). Por consiguiente, el solapamiento de los picos a 400 °C y más aún la rápida desactivación del catalizador a 375 y 400 °C (Figuras 9c y 9d, respectivamente) indica que en las condiciones de reacción estudiadas se produce el bloqueo total de los microporos de la zeolita por el coque II, y que incluso tras este bloqueo prosigue la formación de coque I en la matriz, presumiblemente por reacciones de condensación activadas por los centros activos externos a los cristales de zeolita. Esto indica, a su vez, que en estas condiciones la presencia de la matriz no resulta eficaz para cumplir su cometido, que es el de ubicar a los precursores del coque arrastrados por el medio de reacción hacia el exterior de los canales cristalinos de la zeolita (Ibañez y cols., 2015). Para conseguir una dinámica favorable de evolución del coque, sería conveniente favorecer el flujo de los precursores del coque respecto a su condensación, y para ello sería interesante aumentar el caudal con gas inerte (N_2) o con vapor de H_2O , que tiene más capacidad de arrastre de los precursores del coque y que es utilizado con este objetivo en el proceso MTO (Tian y cols., 2015).

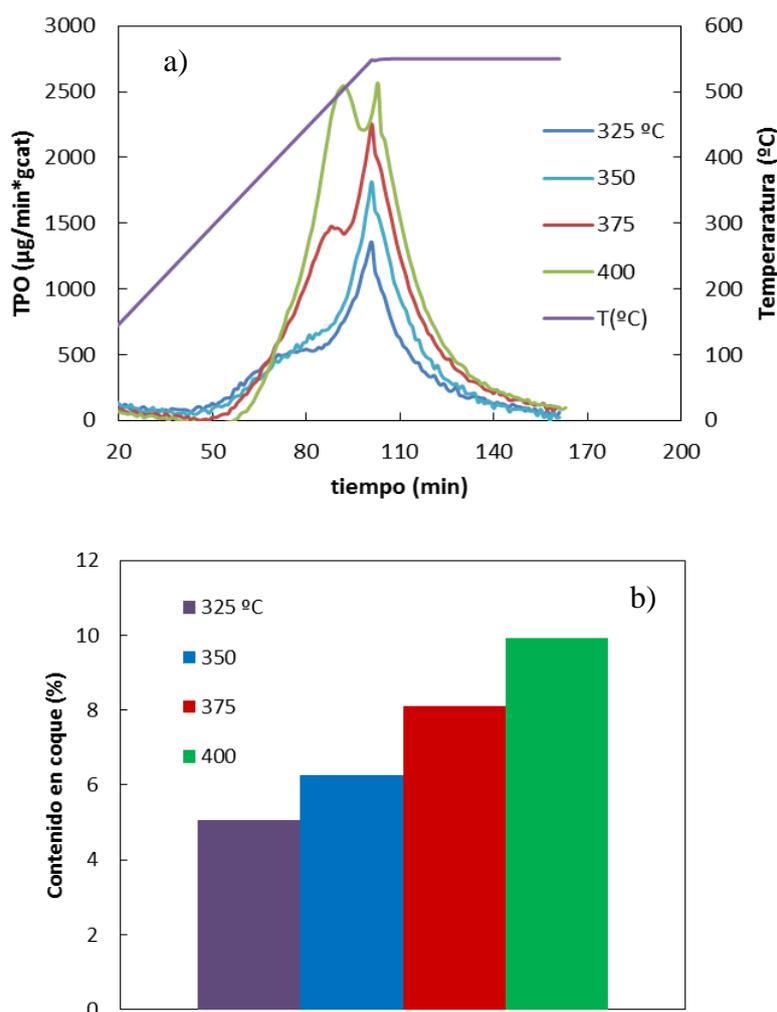


Figura 14. Curvas TPO (a) y contenido de coque (b) en el catalizador desactivado a diferentes temperaturas. Tiempo espacial, $2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$.

4.4 CONVERSIÓN CONJUNTA DE DME Y PENTANO

Como se ha dicho anteriormente, el interés por la conversión conjunta del DME con una parafina C_{5+} como el pentano, surge para recircular esta corriente C_{5+} , que es formada con un notable rendimiento como subproducto en la conversión de DME. Ahora bien, el craqueo de n-pentano (que es el componente menos reactivo de la corriente C_{5+}) requiere en primer lugar un catalizador con elevada fuerza ácida, tal como fue comprobado en estudios previos a este trabajo, lo que ha condicionado la selección de la zeolita HZSM-5 con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (30) utilizada en la preparación del catalizador.

Como se muestra en la Figura 15, el catalizador utilizado en la conversión del DME es también activo para el craqueo de n-pentano, alcanzándose una conversión del 23% a 350 °C, con un valor relativamente pequeño del tiempo espacial ($1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$) (Figura 13a). Además, el catalizador es muy estable y mantiene constante la actividad de craqueo y la distribución de productos en 10 h (Figura 15b). Sin embargo, los productos son mayoritariamente parafinas $\text{C}_2\text{-C}_4$, y el rendimiento de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ es inferior al 2%.

Además, la distribución de productos no mejora notablemente al aumentar la temperatura de reacción a 400 °C (Figura 15c), siendo mayoritarias las parafinas C₂-C₄ en la corriente de productos.

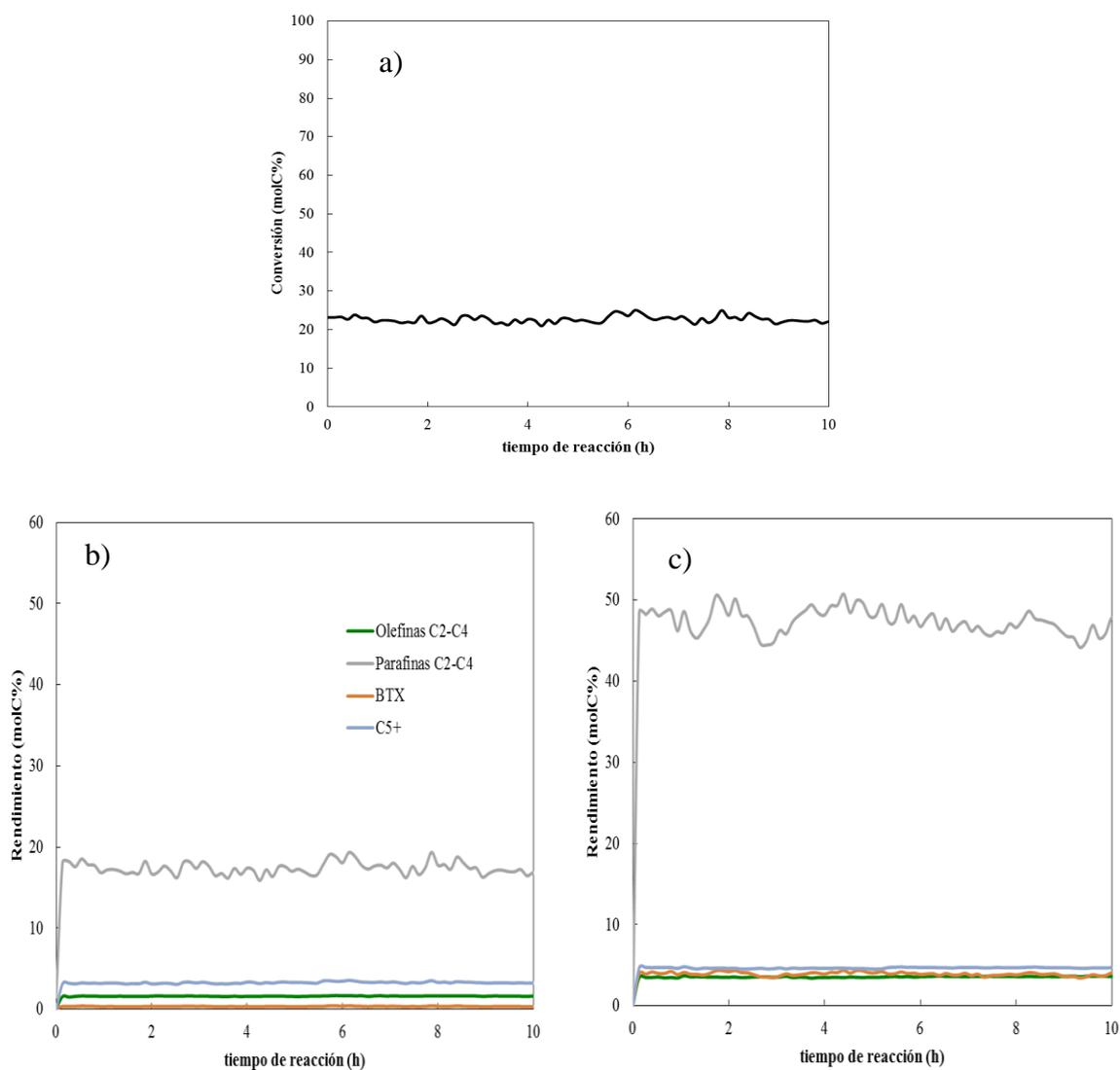


Figura 15. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión a 350 °C (a) y del rendimiento de productos a 350 °C (b) y 400 °C (c) en el craqueo de n-pentano. Tiempo espacial, 1 g_{cat} h mol_C⁻¹.

Los ensayos encaminados a evaluar el interés de recirculación de la corriente C₅₊ no aromática, se han realizado en este trabajo con experimentos alimentando DME y n-pentano con los mismos caudales (en unidades de C contenido). En la Figura 16 se muestra la evolución de la conversión con el tiempo, para diferentes temperaturas de reacción, junto con la evolución para el craqueo de n-pentano a 400 °C, que se muestra aquí para ratificar la estabilidad del catalizador en el craqueo de n-pentano, antes comentada con los resultados de la Figura 15. Cabe señalar en primer lugar que la co-alimentación de n-pentano tiene el efecto favorable de evitar el craqueo térmico del DME, de forma que no es significativa la formación de CH₄ y CO a 450 °C, formación que es notable cuando se alimenta DME puro. Este efecto puede ser consecuencia de dos factores: i) la dilución del DME con el n-pentano, que disminuirá la velocidad de la reacción exotérmica de conversión de DME en olefinas; ii) la

integración en el reactor de la reacción endotérmica de craqueo del n-pentano, que atenuará la formación de puntos “calientes” en los centros ácidos del catalizador activos en la conversión de DME.

Comparando los resultados con los de la Figura 8 (si bien estos corresponden a dos valores diferentes del tiempo espacial, menor y mayor que el de la Figura 16) se deduce que la co-alimentación de n-pentano con el DME tiene un efecto de disminución de la velocidad de desactivación. Esta atenuación de la desactivación estará relacionada con la diferente composición de la alimentación, si bien la desactivación es rápida debido a la comprobada rápida deposición de coque en la conversión del DME. Además de la menor concentración de DME, otra de las posibles causas de la atenuación de la desactivación puede ser la función del n-pentano y de los productos de su craqueo de arrastrar los intermedios precursores del coque hacia el exterior de los canales cristalinos de la zeolita, retrasando el bloqueo de estos canales.

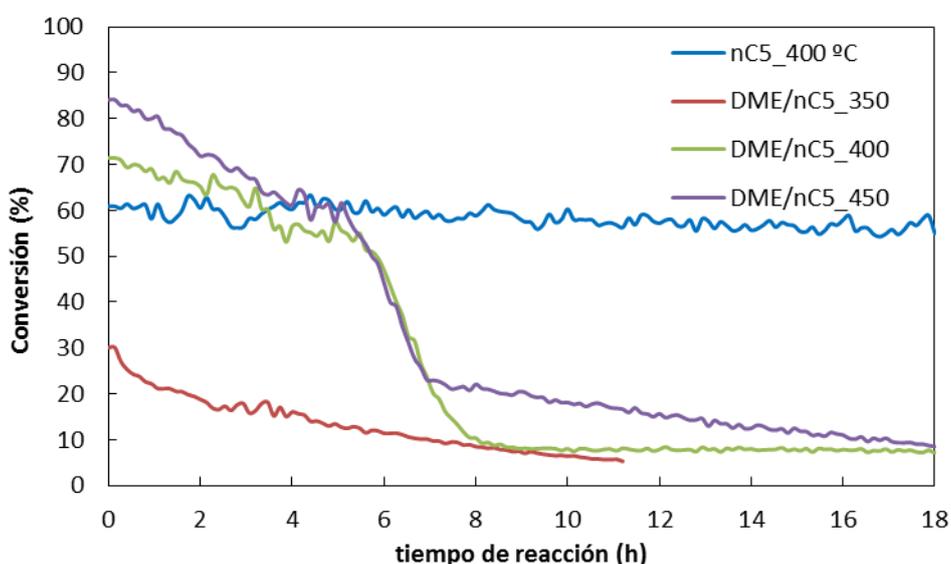


Figura 16. Evolución de la conversión con el tiempo de reacción de la corriente combinada de DME y n-pentano, para diferentes temperaturas de reacción. Tiempo espacial, $1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$.

En la Figura 17 se muestran los resultados de evolución con el tiempo de los rendimientos de los productos en los experimentos de conversión de la corriente combinada de DME y n-pentano de la Figura 16. Comparando los resultados de la Figura 17 a 350 y 400 °C para la alimentación combinada con los correspondientes a la reacción de conversión de DME (Figuras 9b y 9d, respectivamente), se observa además de una desactivación más lenta, un ligero mayor rendimiento de olefinas. Este rendimiento es también ligeramente mayor al que correspondería a la conversión de las dos alimentaciones (DME y n-pentano) por separado, lo que puede atribuirse a la atenuación de la desactivación, que retrasará el bloqueo de centros ácidos activos para la conversión del DME. Además al poder trabajar a 450 °C sin craqueo térmico del DME, los resultados de la Figura 17c permiten determinar que para el objetivo de producción de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ esta temperatura es menos adecuada que la intermedia de 400 °C (Figura 17b), que también se ha comprobado que es la más adecuada en la conversión de DME para este objetivo de producción de olefinas.

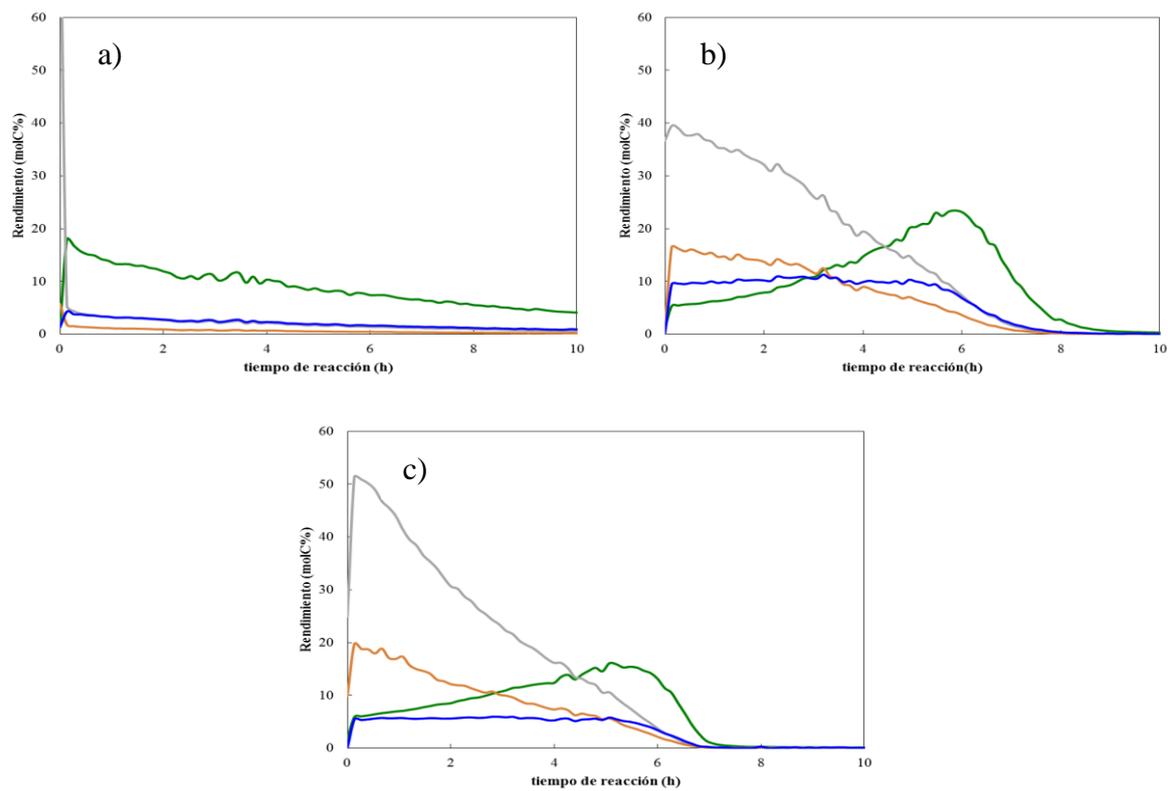


Figura 17. Evolución de los rendimientos de productos en la conversión conjunta de DME y n-pentano, a 350 °C (a), 400 °C (b), y 450 °C (c).

5. CONCLUSIONES

El catalizador, preparado mediante aglomeración de una zeolita HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) con boehmita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, es muy activo en la conversión de DME puro, lo que tiene como consecuencia un notable avance en el esquema de reacción por encima de 325 °C, para bajos valores del tiempo espacial, con notable formación de subproductos (parafinas $\text{C}_2\text{-C}_4$, compuestos C_{5+} no aromáticos y BTX), que es más importante al aumentar la temperatura y el tiempo espacial. Igualmente, es rápida la formación de coque y consiguiente desactivación del catalizador.

Los valores máximos del rendimiento y selectividad de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ (productos intermedios en el esquema de reacción) son elevados (51.54% y 59.18%, respectivamente) y se alcanzan para las mismas condiciones de reacción: 400 °C (por encima es importante el craqueo del DME), un tiempo espacial intermedio y un estado del catalizador parcialmente desactivado, en el que se ha atenuado la rápida velocidad inicial de formación de parafinas $\text{C}_2\text{-C}_4$. En estas condiciones es también importante la producción de compuestos C_{5+} no aromáticos (que puede aconsejar su recirculación) y de aromáticos BTX.

La temperatura tiene un notable efecto en el avance en el sistema de reacción, pero también en la desactivación, debido a que el aumento de la temperatura aumenta la velocidad de formación de coque. La existencia de dos fracciones de coque en el análisis TPO y la evolución de estas fracciones con el nivel de deposición, indican un rápido bloqueo de los microporos de la zeolita y que después se mantiene la deposición en la matriz del catalizador.

El catalizador es también muy activo para el craqueo del n-pentano, que transcurre por encima de 350 °C con un elevado rendimiento de parafinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ como productos mayoritarios y con una lenta desactivación del catalizador (sólo apreciable por encima de 400 °C).

La co-alimentación de n-pentano con el DME tiene como consecuencia una atenuación de la velocidad de desactivación (presumiblemente por la dilución del DME y porque se favorece el arrastre de los precursores del coque) y una ligera mejora del rendimiento y selectividad de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ respecto a la conversión de metanol puro, efecto atribuible a la más lenta desactivación. Además, la compensación energética por el craqueo endotérmico del n-pentano, permite aumentar la temperatura de reacción a 450 °C, pero sin que tenga un efecto de mejora del rendimiento máximo de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$.

6. BIBLIOGRAFIA

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. *Biosyst. Eng.* 99, 145–155.

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.

Amghizar, I., Vandewalle, L.A., Van Geem, K.M., Marin, G.B., 2017. New Trends in Olefin Production. *Engineering* 3, 171–178.

Arabiourrutia, M., Olazar, M., Aguado, R., López, G., Barona, 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., 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.

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M., 2012a. Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chem. Eng. J.*, 207-208, 27-34.

Artetxe, M., Lopez, G., Elordi, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2012b. Production of light olefins from polyethylene in a two-step process: Pyrolysis in a conical spouted bed and downstream high temperature cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 13915-13923.

Ateka, A., Sierra, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A.T., 2016. Performance of CuO–ZnO–ZrO₂ and CuO–ZnO–MnO as metallic functions and SAPO-18 as acid function of the catalyst for the synthesis of DME co-feeding CO₂. *Fuel Process. Technol.*, 152, 34-45.

Ateka, A., Pérez-Uriarte, P., Gamero, M., Ereña, J., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2017. A comparative thermodynamic study on the CO₂ conversion in the syntheses of methanol and of DME. *Energy* 128, 463-478.

Bhattacharya, S., Kabir, K.B., Hein, K., 2013. Dimethyl ether synthesis from Victorian brown coal through gasification – Current status, and research and development needs. *Prog. 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. Gen.* 447–448, 178–185.

Botas, J.A., Serrano, D.P., García, A., Ramos, R., 2014. Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5. *Appl. Catal. B Environ.* 145, 205–215.

- 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.
- Catizzone, E., Aloise, A., Migliori, M., Giordano, G., 2017. From 1-D to 3-D zeolite structures: performance assessment in catalysis of vapour-phase methanol dehydration to DME. *Microporous Mesoporous Mater.* 243, 102–111.
- 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.
- Diban, N., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A.T., 2013. 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.
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., 2011. Continuous polyolefin cracking on a HZSM-5 zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 6061-6070.
- Epelde, E., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2014. Modified HZSM-5 zeolites for intensifying propylene production in the transformation of 1-butene. *Chem. Eng. J.*, 251, 80-91.
- Epelde, E., Santos, J.I., Florian P., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., M., Bilbao, J., Castaño, P., 2015. Controlling coke deactivation and cracking selectivity of MFI zeolite by H₃PO₄ or KOH modification. *Appl. Catal. A: General* 505, 105-115.
- 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.
- Gamero, M., 2013, Tesis Doctoral, Transformación catalítica de metano en olefinas ligeras (vía clorometano). 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 catalyst acidity in the transformation of chloromethane into light olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 7822–7832.
- Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2010. Selective production of olefins from bioethanol on HZSM-5 zeolite catalysts treated with NaOH. *Appl. Catal. B: Environmental* 97, 299-306.
- Hočevar, S., Summers, W., 2008. Hydrogen Production, in: Léon, A. (Ed.), *Hydrogen Technology, Green Energy and Technology*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 15–79.
- Huang, X., Li, H., Xiao, W.-D., Chen, D., 2016. Insight into the side reactions in methanol-to-olefin process over HZSM-5: A kinetic study. *Chem. Eng. J.* 299, 263–275.

- Ibañez, M., Gamero, M., Ruiz-Martínez, J. Weckhuysen B.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Castaño, P., Simultaneous coking and dealumination of zeolite H-ZSM-5 during the transformation of chloromethane into olefins, 2015. *Catal. Sci. Technol.* 6, 296-306.
- Ibañez, M., 2016. Desactivación por coque de catalizadores de zeolita HZSM-5 en procesos de producción de olefinas. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao.
- Kaminski, W., Marszalek, J., Ciolkowska, A., 2008. Renewable energy source—Dehydrated ethanol. *Chem. Eng. J.*, 135, 95–102.
- Liu, C., Wang, H., Karim, A.M., Sun, J., Wang, Y., 2014. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7594–7623.
- López, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2017. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renew. Sust. Energy Rev.* 73, 346-368
- 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 Process. Technol., Dimethyl Ether Special Section* 89, 1255–1261.
- Martin, A., Nowak, S., Lücke, B., Günshel, H., 1989. Coupled conversion of methanol and C4 hydrocarbons to lower olefins, *Appl. Catal.* 50, 149–155.
- Mc Cusker, L.B., Baerlocher, 2001. Zeolite structures. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 137, 37-67.
- Melikoglu, M., 2014. Shale gas: Analysis of its role in the global energy market. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 37, 460–468.
- Mier, D., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J., 2010. 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.
- Mol, J.C., 2004. Industrial applications of olefin metathesis. *J. Mol. Catal. 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. Hydrog. Energy* 40, 3462–3471.
- 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. Gen.* 367, 23–31.
- Oar-Arteta, L., Aguayo, A.T., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2015. Behavior of a $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the steam reforming of dimethyl ether in reaction-regeneration cycles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 11285-11294.
- Oar-Arteta, L., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2016a. Development of a bifunctional catalyst for dimethyl ether steam reforming with Cu-Fe spinel as the metallic function. *J. Ind. Eng. Chem.* 36, 169-179.

Oar-Arteta, L., Remiro, A., Epron, F., Bion, N., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2016b. Comparison of noble metal- and copper-based catalysts for the step of methanol reforming in the dimethyl ether steam reforming process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 3546–3555.

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. Org. Chem.* 74, 487–498.

Pérez Uriarte, P., 2016. Proceso catalítico de transformación de dimetil éter en olefinas (DTO). Tesis doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2016.

Pérez-Uriarte, P., Ateka, A., Gamero, M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2016a. Effect of the operating conditions in the transformation of DME to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 6569–6578.

Pérez-Uriarte, P., Gamero, M., Ateka, A., Díaz, M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2016b. Effect of the acidity of HZSM-5 zeolite and the binder in the DME transformation to olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 1513–1521.

Pérez-Uriarte, P., Ateka, A., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2016c. Comparison of HZSM-5 zeolite and SAPO (-18 and -34) based catalysts for the production of light olefins from DME. *Catal. Lett.* 146, 1892–1902.

Pérez-Uriarte, P., Ateka, A., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Bilbao, J., 2016d. Kinetic model for the reaction of DME to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst. *Chem. Eng. J.* 302, 801–810.

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. *Bioresour. Technol., Biorefineries* 135, 490–499.

Razavian, M., Fatemi, S., 2015. Synthesis and application of ZSM-5/SAPO-34 and SAPO-34/ZSM-5 composite systems for propylene yield enhancement in propane dehydrogenation process. *Microporous Mesoporous Mater.* 201, 176–189.

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.

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.

Sadrameli, S.M., 2016. Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review, *Fuel*. 173, 285–297.

Sánchez-Contador, M., 2017. Diseño y comportamiento de un catalizador core-shell en la síntesis directa de dimetil éter con valorización de CO₂. Tesis doctoral, Universidad del País Vasco. Bilbao.

Tian, P., Wei, Y., Ye, M., Liu, Z., 2015. Methanol to Olefins (MTO): From fundamentals to commercialization. *ACS Catal.* 5, 1922–1938.

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 Process. Technol.* 106, 577–586.

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.

Wang, C., Xu, J., Qi, G., Gong, Y., Wang, W., Gao, P., Wang, Q., Feng, N., Liu, X., Deng, F., 2015. Methylbenzene hydrocarbon pool in methanol-to-olefins conversion over zeolite H-ZSM-5. *J. Catal.* 332, 127–137.

Wen, M., Wang, X., Han, L., Ding, J., Sun, Y., Liu, Y., Lu, Y., 2015. Monolithic metal-fiber@HZSM-5 core-shell catalysts for methanol-to-propylene. *Microporous Mesoporous Mater.* 206, 8–16.

Wu, M.M., Kaeding, W.W., 1984. Conversion of methanol to hydrocarbons. *J. Catal.* 88, 478–489.

Zhu, H., Anjum, D.H., Wang, Q., Abou-Hamad, E., Emsley, L., Dong, H., Laveille, P., Li, L., Samal, 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.