

Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Ingenieritza Kimikoko Gradua / Grado en Ingeniería Química

Comportamiento individual y colectivo de catalizadores de zeolita Zn/HZSM-5 y SAPO-18 en el proceso de metanol a olefinas (MTO)

Egilea/Autor/a:
Zuria Tabernilla Sánchez
Zuzendariak/Directores:
Eva Epelde Bejerano
Pedro Castaño Sánchez

© 2018, Zuria Tabernilla Sánchez: CC BY

Leioa, 2018ko uztailaren 22a /Leioa, 22 de julio de 2018

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 OLEFINAS LIGERAS.....	1
1.1.1 Mercado	1
1.1.2 Procesos de producción de olefinas ligeras	2
1.2 EL METANOL COMO MATERIA PRIMA.....	4
1.2.1 Características	4
1.2.2 Metanol a olefinas: Procesos MTO y MTP	4
1.3 FUNDAMENTO DEL PROCESO MTO	5
1.3.1 Mecanismos de reacción	5
1.4 CATALIZADORES	8
1.4.1 Silicoaluminofosfatos SAPO-34 y SAPO-18	9
1.4.2 Zeolita HZSM-5 y sus modificaciones	10
1.4.3 Catalizadores híbridos.....	10
1.5 DESACTIVACIÓN.....	11
2. OBJETIVOS.....	13
3. PROCESO EXPERIMENTAL	14
3.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	14
3.1.1 Obtención de las fases activas	14
3.1.2 Obtención de los catalizadores.....	15
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	16
3.2.1 Propiedades químicas y estructurales	16
3.2.2 Propiedades físicas: estructuras micro- y mesoporosa	17
3.2.3 Propiedades ácidas	17
3.2.4 Análisis de la naturaleza y contenido de coque	19
3.3 EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS	21
3.3.1 Descripción del equipo de reacción	21
3.3.2 Procedimiento de carga y etapas de reacción	23
3.3.3 Análisis de los productos de reacción.....	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	27
4.1.1 Propiedades químicas y estructurales	27
4.1.2 Propiedades físicas.....	27
4.1.3 Propiedades ácidas	29
4.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CATALITICO	30
4.2.1 Índices de reacción y condiciones de operación	30

4.2.2 Estudio del comportamiento catalítico de los catalizadores individuales.....	32
4.2.3 Comparativa de la configuración del lecho catalítico y estudio de las posibles sinergias entre CS18 y CZnZ5	37
4.3 DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	46
4.3.1 Contenido de coque (TPD-TPO)	46
4.3.2 Extracción del coque soluble	47
5. CONCLUSIONES.....	50
6. NOMENCLATURA	53
7. BIBLIOGRAFÍA.....	56
8. ANEXOS.....	60
ANEXO A: FICHA DE SEGURIDAD DEL METANOL.....	60
ANEXO B: CROMATOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA REACCIÓN PARA LAS COLUMNAS B Y C.	66
ANEXO C: PERFILES TPD-TPO	67
ANEXO D: CROMATOGRAMAS OBTENIDOS PARA LA EXTRACCION DE COQUE SOLUBLE	68

1. INTRODUCCIÓN

1.1 OLEFINAS LIGERAS

1.1.1 Mercado

Las olefinas o alquenos son hidrocarburos insaturados que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono, cuya fórmula general es $(CH_2)_n$. En particular, las olefinas ligeras son uno de los bloques principales de la industria petroquímica debido a su gran versatilidad como materia prima dando lugar a un amplio abanico de derivados. En la Figura 1 se muestra el consumo total de olefinas ligeras, en el cual el 57 % corresponde a las poliolefinas (principalmente, polietileno de alta y baja densidad, y polipropileno) (Dughaiter, 2014).

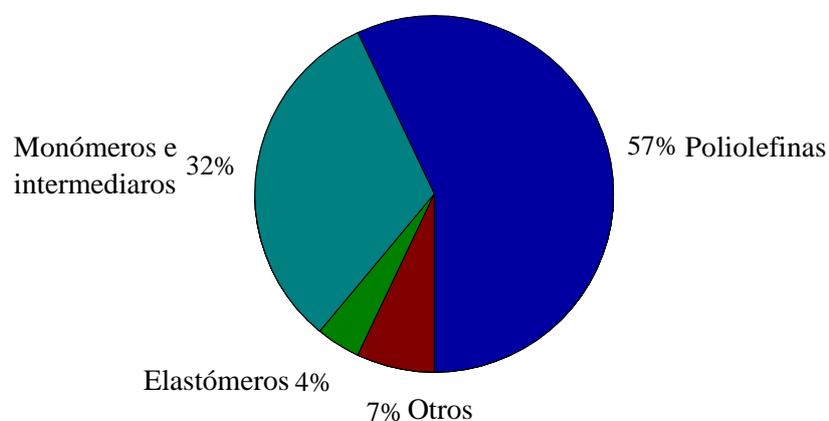


Figura 1. Distribución del consumo global de olefinas ligeras (Dughaiter, 2014).

Dentro de las olefinas ligeras destacan el etileno y el propileno, con una producción anual de $1.5 \cdot 10^8$ y $8 \cdot 10^7$ toneladas, respectivamente. Entre los monómeros y compuestos intermedios producidos a partir del etileno se encuentran, entre otros, el cloruro de polivinilo (PVC), acetato de vinilo (VAM), etilbenceno (EB), poliestireno (PS), etc; mientras que para el propileno los principales derivados son: polipropileno (PP), cumeno, acrilonitrilo, óxido de propileno, etc.

Se espera que la tasa de producción de olefinas ligeras aumente como resultado de la combinación entre el aumento de la población mundial con el aumento de los estándares de vida (Amghizar y cols., 2017). Actualmente, la demanda de etileno supera a la de propileno en todos los países excepto en Europa. Sin embargo, se espera que el crecimiento anual de polipropileno supere al del etileno para el año 2025 (Nexant, 2011). Por otro lado, la demanda de butenos ha disminuido considerablemente en las últimas décadas debido a la prohibición del aditivo de la gasolina metil-terc-butil-éter (MTBE) (Blay y cols., 2018)

1.1.2 Procesos de producción de olefinas ligeras

La producción de olefinas ligeras proviene principalmente del craqueo térmico con vapor, del craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) y del proceso de transformación de metanol en olefinas (MTO) o en propileno (MTP). Se espera que el mercado de etileno pueda abastecerse por las rutas de valorización del gas natural, utilizando etano como materia prima en los procesos de craqueo térmico y deshidrogenación, debido al reciente descubrimiento de reservas de gas de esquisto (Epelde, 2013).

En la Figura 2 se resumen las principales tecnologías existentes para la producción de propileno (Dughaiter, 2014), donde históricamente se ha obtenido como subproducto del craqueo térmico con vapor, centrado en la obtención de etileno como producto prioritario. Sin embargo, para satisfacer los requerimientos de mercado y suplir el déficit previsto en la producción de propileno, se va a impulsar el uso de tecnologías de intensificación denominadas “On Purpose Propylene” (OPP), entre las que destacan el proceso de metátesis, la deshidrogenación de propano (PDH) y oxideshidrogenación, los procesos MTO y MTP y el craqueo de olefinas (Blay y cols., 2018). Se espera que las tecnologías OPP contribuyan al 30-40 % de la producción mundial de olefinas para el año 2020 (Amghizar y cols., 2017).

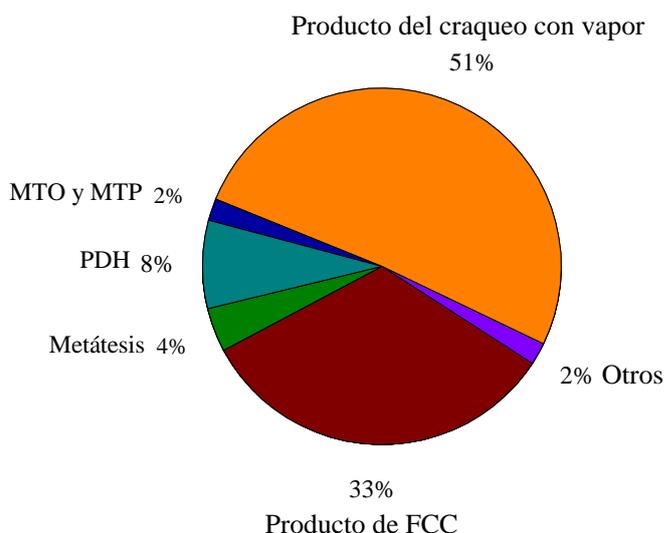


Figura 2. Principales tecnologías para la producción de propileno (Dughaiter, 2014).

A continuación se describirán los aspectos fundamentales de las tecnologías de craqueo con vapor y craqueo catalítico en lecho fluidizado.

Craqueo con vapor

El craqueo con vapor es un proceso de conversión de craqueo térmico y consiste en una serie de etapas de pirólisis en las que los hidrocarburos son craqueados a olefinas y aromáticos. Las reacciones de craqueo tienen lugar en un horno, compuesto por haces tubulares, a 600-780 °C con una relación vapor/alimentación de 0.2 a 1 obteniéndose una relación de etileno/propileno inferior a 0.6 (Alotaibi y cols., 2018). La selectividad hacia olefinas puede ser ajustada mediante el control de la temperatura y el tiempo de residencia de los reactantes dentro del horno (Dughaiter, 2014). Además, la incorporación de un catalizador de zeolita HZSM-5

resulta útil para disminuir la temperatura de craqueo y aumentar la relación propileno/etileno (Bezergianni y cols., 2018)

Las alimentaciones para este proceso son muy diversas: etano, butano, propano, gasóleo de vacío ligero (LVGO) y naftas, siendo predominantes éstas últimas. En la Tabla 1 se muestra la selectividad a olefinas (% en peso) para las diferentes fracciones alimentadas. Como se puede observar, dependiendo del tipo de las olefinas que se quiera obtener, se utilizará una alimentación u otra. En el caso de querer obtener una gran selectividad hacia propileno, se usarán alimentaciones pesadas, como la nafta o el LVGO.

Tabla 1. Selectividad hacia olefinas ligeras (% en peso) para diferentes fracciones de alimentación (adaptado de Dughaiter, 2014)

Producto	Etano	Propano	Nafta	LVGO
Etileno	76	42	31	23
Propileno	3	16	16	14
Butenos	2	5	9	9

Los principales inconvenientes son el consumo energético global del proceso (12 y 18 GJ·t⁻¹) y su elevada emisión de CO₂ (Epelde, 2013). Otro de los problemas más frecuentes es la elevada formación de coque en la superficie interna de los haces tubulares.

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 y de vacío). 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. Además permite co-alimentar alimentaciones derivadas de biomasa y fracciones de petróleo. El oxígeno, compuesto predominante en los biocomponentes, es transformado a CO/CO₂ y agua durante el proceso de FCC (Bezergianni y cols., 2018).

La corriente de vapor y la alimentación se calientan a 316-427 °C y se alimentan al reactor *riser*, que es un tubo ascendente. El catalizador regenerado a alta temperatura 649-760 °C también se introduce por la parte de abajo del reactor. En este tubo ascendente es donde tienen lugar las reacciones de craqueo endotérmicas. El tiempo de residencia en el tubo se encuentra entre 2 y 10 s. El coque, producido durante las reacciones de craqueo, se quema en el regenerador mediante la inyección de aire. En esta etapa se genera calor que puede ser recirculado a la unidad FCC (Bezergianni y cols., 2018). Los productos gaseosos obtenidos son enviados a las secciones de fraccionamiento donde se producen gases ligeros, gasolina pesada como producto principal, gas oil, etc. Los gases ligeros son introducidos a la unidad de refinería de concentración de gases donde el fuel gas, las olefinas, el butano, el propano y la gasolina ligera son regenerados.

Desde el punto de vista de la sostenibilidad, despiertan un gran interés y están en fase de desarrollo procesos con menores requerimientos energéticos y menor emisión neta de CO₂, como los procesos MTO (metanol a olefinas) y MTP (metanol a propileno), también implantados industrialmente (Tian y cols., 2015), el DTO (dimetil éter a olefinas) (Pérez-

Uriarte y cols., 2016) y el CTO (clorometano a olefinas), valorizando metano (Gamero y cols., 2018).

La actual ruta de producción industrial de olefinas desde gas de síntesis, es el proceso MTO, vía reformado del gas natural y síntesis de metanol. El interés de este proceso ha aumentado ante la prevista disponibilidad de gas natural. Además, los procesos MTO y MTP reciben una gran atención por su capacidad de valorizar a gran escala (vía gasificación y síntesis de metanol) otras fuentes alternativas al petróleo, fósiles (carbón), renovables (biomasa) y residuos de la sociedad de consumo (plásticos, neumáticos, lodos de depuradora) (Pérez-Uriarte, 2015).

1.2 EL METANOL COMO MATERIA PRIMA

1.2.1 Características

El metanol es un compuesto perteneciente a la familia de los alcoholes cuya fórmula química es CH_3OH . Es el más simple de los alcoholes y se caracteriza por ser un líquido a temperatura ambiente, incoloro, con una densidad menor que la del agua. El MeOH es un líquido no volátil, fácilmente soluble tanto en agua caliente como en agua fría, su punto de ebullición de $64.5\text{ }^\circ\text{C}$ y de fusión es de $-97.8\text{ }^\circ\text{C}$, tóxico, altamente inflamable y es utilizado como solvente polar. En el Anexo A se adjunta la ficha de seguridad del metanol.

A día de hoy, el metanol es utilizado como materia prima para una gran cantidad de compuestos químicos. De entre ellos, destacan el formaldehído (consume el 70% del metanol producido mundialmente), metil-ter-butil-éter (MTBE, 20%), ácido acético y DME. Además, también se utiliza como aditivo de las gasolinas. Por otro lado, las emisiones (hidrocarburos, NO_x , SO_x y partículas) asociadas con él son bajas. Asimismo, cuando se quema, el metanol demuestra es más limpio que muchas fuentes energéticas debido a su estructura molecular, que no presenta enlaces carbono-carbono (Bozzano y Manenti, 2016).

También es creciente el interés del metanol como materia prima para la producción de olefinas ligeras a partir de los procesos MTO y MTP. A continuación se describen brevemente ambos procesos.

1.2.2 Metanol a olefinas: Procesos MTO y MTP

El proceso MTO se conoce desde el año 1970 alcanzándose un grado de desarrollo tal que se ha conseguido la comercialización de este proceso en el año 2010. La tecnología del proceso MTO, consiste en reactores de lecho fluidizado burbujeantes en las unidades de reacción y de regeneración, entre las que circula el catalizador. Es fruto de innovaciones en la tecnología originalmente propuesta por la Mobil para producción de gasolina (proceso MTG) (Stöcker, 2010). La implantación comercial en Noruega, mediante el proceso UOP/Norcs Hydro se realizó utilizando gas natural como materia prima y con catalizador de SAPO-34 (Olsbye y cols., 2012; Pérez-Uriarte, 2015). En la actualidad la mayor producción corresponde a unidades implantadas en China con una tecnología y catalizador similares (Tian y cols., 2015).

La conversión de metanol a olefinas tiene una etapa intermedia en la que el metanol se deshidrata a dimetil éter (DME). Esta etapa de deshidratación es ampliamente utilizada con el objeto de producir DME y está limitada por el equilibrio de reacción. La reacción que sigue es la siguiente:



Esta reacción es exotérmica por lo que se ve desfavorecida cuando se trabaja a altas temperaturas. Se conoce que la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas utilizando para ello un catalizador HZSM-5. La ventaja que tiene este catalizadores que al tener una fuerza ácida alta provoca una mayor actividad (Ortega y cols., 2018). Esta mayor actividad puede indicar que se puede llevar a cabo la deshidratación de metanol a temperaturas más bajas.

Además de llevarse a cabo la deshidratación de metanol a DME, éstos pueden reaccionar entre sí para dar otros hidrocarburos, tal como se muestra en la Figura 3.

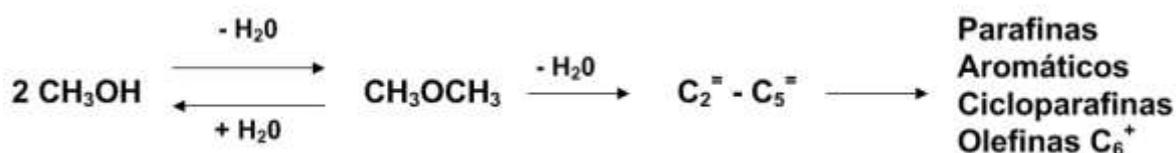


Figura 3. Ruta de reacción para el proceso de metanol a olefinas.

El proceso de metanol a propileno (MTP) de Lurgi se lleva a cabo usando como catalizador HZSM-5 (forma protónica de la zeolita ZSM-5), a 1 bar de presión y un rango de temperaturas de 350-500 °C. Desde 2009 está operativa una planta de estas características en Irán, para producir 100 mil t de olefinas al año (Pérez-Urriarte, 2015).

El proceso consta de cuatro etapas. En primer lugar, se introduce el metanol a un pre-reactor adiabático donde se convierte en DME y agua, alcanzándose el equilibrio termodinámico. La corriente resultante contiene DME, agua y MeOH no reaccionado y se envía al reactor MTP junto con la corriente recirculada de olefinas y de vapor de agua. Se alcanzan unas conversiones del 99 % tanto de MeOH como de DME hacia propileno mayoritariamente. Las condiciones del proceso de los 5 o 6 lechos catalíticos por reactor son controladas mediante la alimentación de pequeñas corrientes de alimentación fresca entre los lechos, garantizando así similares condiciones de reacción y un rendimiento hacia propileno máximo. Se utilizan dos reactores operando en paralelo mientras que el tercer reactor está regenerando el catalizador o en modo espera. La regeneración del catalizador es necesaria después de un ciclo de 500-600 horas debido a que el coque formado bloquea los centros activos del catalizador. Una vez se ha realizado la reacción, se obtienen unos rendimientos de etileno y propileno del 50%, por lo que las corrientes que contienen grandes cantidades de olefinas son recirculadas con el objetivo de obtener una conversión adicional de propileno (Koempel y Liebner, 2007).

1.3 FUNDAMENTO DEL PROCESO MTO

1.3.1 Mecanismos de reacción

El mecanismo de formación del enlace C-C es uno de las cuestiones más importantes dentro del estudio del mecanismo MTO. Los mecanismos principales propuestos se enfocaban en el mecanismo de conversión directa de metanol, en donde los productos olefínicos se consideraban que se producían a través de las reacciones de acoplamiento de los reactivos C₁. Con el fin de explicar la formación de estos enlaces C-C a partir del metanol, se han propuesto cerca de 20 mecanismo diferentes. El mecanismo que domina el proceso MTO es el del pool de hidrocarburos que se describe a continuación.

Mecanismo de pool de hidrocarburos

Este mecanismo postula la ruta indirecta para la formación de olefinas desde estructuras intermedias, polimetil bencenos, las olefinas son liberadas desde estas estructuras que continuamente reciben metanol y DME.

El *pool* de hidrocarburos, propuesto por Dahl y Kolboe (1993), surgió para dar respuesta a la formación del primer enlace C-C en la reacción MTO. Este mecanismo puso de manifiesto la existencia de intermediarios de cationes de polimetil bencenos. Este estudio se realizó sobre un catalizador SAPO-34, en el cual se encontraron estos cationes debido a la existencia de intersecciones entre los canales de la estructura cristalina que permitía la localización estable de los polimetil bencenos.

Bjørngen y cols. (2007) establecieron el mecanismo de “ciclo dual” para explicar cómo se forman las olefinas sobre el catalizado HZSM-5.

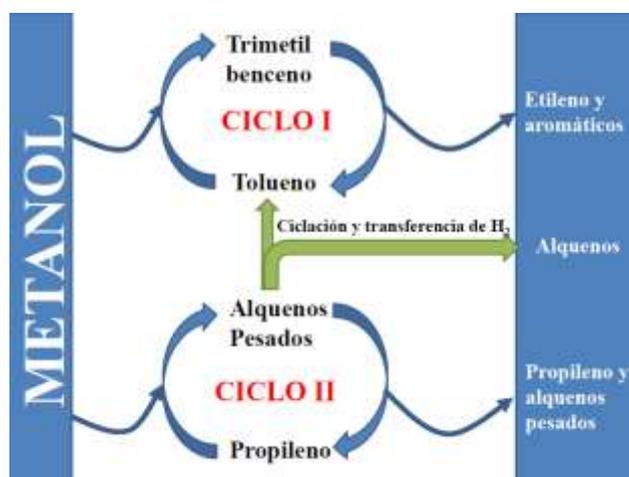


Figura 4. Concepto del mecanismo combinado del “ciclo dual” para la obtención de olefinas a partir de metanol (adaptado de Bjørngen y cols., 2007).

En la Figura 4 se pueden observar dos ciclos diferenciados. El ciclo I es el ciclo de aromáticos/etileno donde los aromáticos están representados por el tolueno y el trimetil benceno. El ciclo II es el ciclo basado en alquenos. En el Ciclo I se produce la formación de etileno a partir de trimetil benceno mediante ciclos de metilación/desalquilación de aromáticos. En el Ciclo II, se forman como productos principales propileno y alquenos pesados a través de ciclos de metilación/craqueo de olefinas. La integración de estos dos ciclos tiene lugar debido a la generación de compuestos aromáticos mediante la ciclación de olefinas C_{3+} formadas en el Ciclo II. La presencia de estos aromáticos activa el primer ciclo, mientras que las olefinas activan el segundo ciclo.

En el ciclo dual ocurren seis reacciones (Ilias y Bhan, 2012): (1) metilación de olefinas; (2) craqueo de olefinas; (3) transferencia de hidrógeno; (4) ciclación; (5) metilación aromática y (6) desalquilación aromática. El que se produzcan estas reacciones y su importancia es determinante en la distribución de productos.

1. Metilación de olefinas: Es una ruta en la que los grupos metilos se incorporan en los productos de hidrocarburos. Para que se produzca esta metilación existen, a su vez, dos posibles mecanismos: (1) un mecanismo de co-adsorción en el que el metanol y

las olefinas se adsorben en un único centro ácido y reaccionan en un único paso; (2) un mecanismo de superficie metoxídico en el que el metanol o el DME se deshidratan para formar metóxidos que desorben sobre olefinas. Se conoce que la tasa de metilación olefinica aumenta y a su vez decrece las barreras de activación cuando aumentan el tamaño de las olefinas. Eso indica que la estabilidad relativa de los compuestos intermedios aumenta cuando aumenta la longitud de la cadena de carbonos.

2. Craqueo de olefinas: Esta ruta sirve para la producción de olefinas ligeras y requiere de la protonación de la olefina para formar un intermedio alcóxido, seguido de una β -escisión de este intermedio para formar olefinas y alcóxidos más pequeños. Estos últimos se desorben posteriormente para formar otras olefinas y deja atrás un protón para regenerar el centro ácido. Si esta etapa es más rápida que la metilación, la distribución de productos debería ser rica en olefinas ligeras. En cambio, si la etapa de craqueo es más lenta que la de metilación, la distribución de productos debería ser rica en olefinas más pesadas, que podrían ciclarse para formar compuestos aromáticos.
3. Transferencia de hidrógeno: La formación de alcanos requiere que se sustituya un H_2 equivalente, lo que produce la formación de especies deficientes en hidrógeno. La transferencia de hidrógeno es una reacción bimolecular donde el átomo de hidrógeno es transferido entre una superficie de adsorción de alcóxidos y un alcano o alqueno cíclico o no. Además, esta transferencia de hidrógeno depende de la conversión y, a su vez, la tasa de esta transferencia varía con la conversión.
4. Ciclación: El ciclo de olefina y el de aromáticos no son independientes, y se comunican vía la ciclación y la desalquilación de aromáticos. Está relacionada con la aromatización en donde los ciclo-alcanos y las cicloolefinas, que no son productos estables en el MTH, son rápidamente deshidrogenados para formar aromáticos. Dentro de la ciclación existen dos rutas posibles: (1) la deshidrogenación de olefinas para formar dienos y trienos que son sometidos a la ciclación para formar aromáticos; (2) En una primera etapa las olefinas forman cicloalcanos y son seguidamente deshidrogenados para formar aromáticos. En ambas rutas, la deshidrogenación ocurre a través de las reacciones de transferencia de hidrógeno en donde las olefinas o los cicloalcanos donan un hidrógeno a otros hidrocarburos. Por último, la presencia de alifáticos ligeros en estas reacciones indica que las reacciones de ciclación y las de craqueo de alcanos ocurren simultáneamente.
5. Metilación de aromáticos: Los compuestos aromáticos, en especial los polimetil bencenos, tienen un rol crucial en la catálisis MTH en donde estas especies, junto con otras olefinas, actúan como soportes de la metilación. Existen dos posibles rutas: (1) un mecanismo gradual en el que el metanol o el DME deshidratan a la vez que los sitios ácidos Brønsted forman superficies metóxidas, y posteriormente metilan a aromáticos; (2) un mecanismo de co-adsorción en el que el metanol o el DME y la forma aromática compleja co-adsorbida en el centro ácido forman un producto metilado en un único paso.
6. Desalquilación aromática: Dentro de esta etapa, vuelven a existir dos mecanismos: (1) el mecanismo de metilación *side-chain*, en donde las especies metilbencénicas se metilan doblemente, rompiéndose la aromaticidad y formando especies cargadas. A su vez, estas especies pueden craquearse y formar etileno y propileno; (2) el mecanismo

paring en el cual se produce la metilación de un metil benceno en la que se contrae el anillo aromático, formándose un sustituyente alquil que craquea para formar olefinas ligeras. La primera ruta es posible para la formación de olefinas a partir de metil bencenos. Las reacciones de isomerización son las limitantes de estos mecanismos debido al pequeño tamaño de poro de las zeolitas que determinan la abundancia de isómeros del metil benceno, afectando de esta manera a la frecuencia en la que ocurre la desalquilación de aromáticos.

Mecanismo de desactivación

El coque es un producto primario del *pool* MeOH-DME, además de que constituye un producto secundario estable formado a partir de olefinas a elevada conversión de metanol. Una ruta de reacciones paralelas provoca la formación de olefinas y coque, lo que indica que tienen unos intermediarios comunes para su formación. Esto es consistente con el mecanismo del ciclo dual, con coque de naturaleza olefínica a bajos contenidos de coque, y un coque de naturaleza aromática a altos contenidos (Chen y cols., 2012).

1.4 CATALIZADORES

La selección del catalizador para el proceso MTO es uno de los temas que más atención ha recibido dentro de la historia de los procesos catalíticos. Los pobres resultados de selectividad de olefinas obtenidos en los primeros estudios con catalizadores ácidos con mayor tamaño de poro (modernita, zeolitas X e Y, SAPO-5) (Pérez-Uriarte, 2015) tienen como resultado el creciente interés de mejorar las propiedades del catalizador SAPO-34 implantado comercialmente, así como la propuesta de mejorar las propiedades de los catalizadores alternativos, entre los que destacan el SAPO-18 y la zeolita HZSM-5 y sus modificaciones. En la Tabla 2 se han relacionado las propiedades que cuantifican la severidad de la selectividad de forma de diferentes materiales utilizados como catalizadores en el proceso MTO. Se han ordenado atendiendo a su tamaño de poro: gran tamaño de poro (12 miembros de anillo, MR), con tamaño de poro medio (10 MR) y pequeño tamaño de poro (8 MR).

Tabla 2. Características de materiales con diferente selectividad de forma utilizados en el proceso MTO

Zeolita	Diámetro de poro (nm)	Miembros de anillo (MR)	Dimensión	Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Y	0.74 × 0.74	12	3D	6.8
BETA	0.56 × 0.65 0.56 × 0.75	12	3D	27
HZSM-5	0.51 × 0.55 0.53 × 0.56	10	2D	50
ZSM-11	0.53 × 0.54 0.53 × 0.54	10	2D	50
ZSM-22	0.46 × 0.57	10	2D	65-80
SAPO-34	0.43	8	3D	-
SAPO-18	0.38 × 0.38	8	3D	-

En este caso, se va a centrar el estudio en los catalizadores SAPO-34, SAPO-18 y HZSM-5.

1.4.1 Silicoaluminofosfatos SAPO-34 y SAPO-18

Los silicoaluminofosfatos (SAPOs) desarrollados originalmente por Union Carbide y constituidos por grupos de óxidos tetraédricos de Si, Al y P, son ampliamente utilizados en el proceso MTO y otros procesos catalíticos debido a su severa selectividad de forma y pequeño tamaño de poro.

El SAPO-34, de la familia CHA, tiene una estructura de seis dobles anillos ordenados para formar una única jaula por cada unidad (Figura 5a). Los seis dobles anillo están ordenados de forma paralela y en la misma orientación. A partir del estudio pionero del proceso MTO con SAPO-34 (Kaiser, 1985) la atención se centró en este catalizador, que además es utilizado en el proceso MTO industrialmente.

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. Entre las modificaciones destacan (Aghaei, 2018; Salih y cols., 2018; Álvaro-Muñoz y cols., 2016): 1) disminución del tamaño de cristal; 2) incorporación de metales, como Mg, Ni, Co, Fe, Ag y K y Ce; 3) adecuación de las condiciones de preparación (*templates*, tiempo y temperatura de cristalización).

Pérez-Uriarte (2015) realizó 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: 1) severidad de su selectividad de forma; 2) acidez total; y, 3) 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 su menor desactivación y su gran estabilidad hidrotérmica, el SAPO-18 tiene un menor coste de preparación

El silicoaluminofosfato SAPO-18 está relacionado estructuralmente con el aluminofosfato AIPO-18 (estructura AEI). Esta estructura (Figura 5b) está formada por dos dobles anillo de 6 miembros. Ambos tiene un tamaño de cadena y cavidades internas del mismo diámetro ($3.8 \text{ \AA} \times 3.8 \text{ \AA}$). Las sucesivas capas paralelas de dobles anillos que conforman la estructura cristalina muestran diferentes orientaciones entre sí.

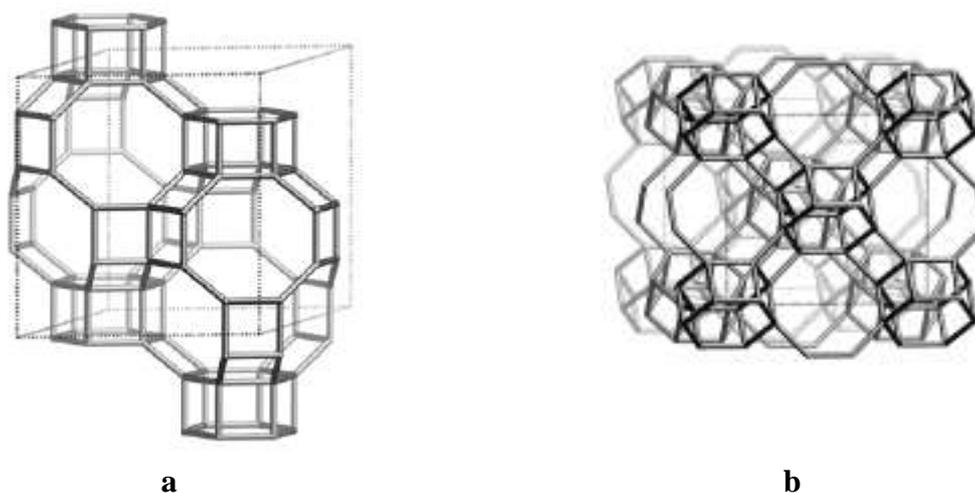


Figura 5. Estructura del SAPO-34 (a) y del SAPO-18 (b) (Baerlocher, 2007).

Esta orientación de las sucesivas capas paralelas tiene como consecuencia una mayor rigidez de la estructura cristalina, que justifica la menor facilidad para dar cobijo a los precursores del coque en su crecimiento, lo que justifica que la deposición del coque sea lenta en este catalizador.

1.4.2 Zeolita HZSM-5 y sus modificaciones

La zeolita HZSM-5 es una de las zeolitas más utilizadas en la mayoría de los procesos catalíticos de obtención de olefinas ligeras debido a la estructura cristalina tridimensional, configurada por anillos de cinco tetraedros, que forman una serie de canales (microporos) de dos tipos, que se cruzan perpendicularmente. Algunos de estos canales son rectos (0.53×0.56 nm) y otros en zig-zag (0.51×0.55 nm). Esta estructura (Figura 6) aporta a la zeolita HZSM-5 un buen compromiso de sus propiedades de selectividad de forma, fuerza ácida, densidad de centros ácidos, interconexión de los canales y estabilidad hidrotérmica (Epelde, 2013).

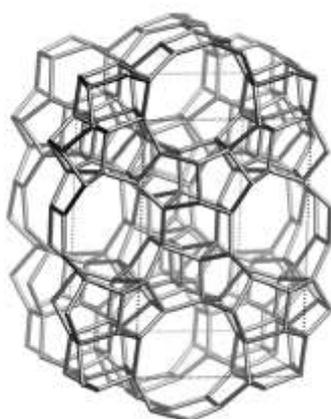


Figura 6. Estructura de la zeolita HZSM-5 (Baerlocher, 2007).

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 selectividad de olefinas 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. Además, para modular la estructura ácida se han estudiado numerosas modificaciones de la zeolita, como el tratamiento con álcali, incorporación de P, de Zn, de B, deposición de SiO_2 , sustitución de Si^{4+} por Fe^{3+} , entre otros (Pinilla-Herrero y cols., 2018; Fattahi y cols., 2016; Yaripour y cols., 2015).

1.4.3 Catalizadores híbridos

Es creciente el interés en bibliografía del desarrollo de nuevos catalizadores híbridos o composites, o de tipo *core-shell*, preparados por mezcla física o bien por síntesis conjunta de zeolitas, con el objetivo de conseguir unas propiedades intermedias a los materiales individuales o incluso una sinergia entre estas propiedades para aumentar la selectividad de las olefinas ligeras, y/o mejorar la estabilidad de los catalizadores. Entre los distintos composites estudiados en bibliografía para el proceso MTO destacan los siguientes: SAPO-34/HZSM-5 (Mohammadkhani y cols., 2016; Liu y cols., 2017; Moradiyan y cols., 2018), SAPO-34/SAPO-18 (Xu y cols., 2017), ZSM-11/ZSM-5 (Wang y cols., 2017) y ZSM-

5/Silicalita-1 (core-shell) (Mores y cols., 2011), ZSM-5/MnO (core-shell) (Khaledi y cols., 2017).

En ese sentido, y como ejemplo de los distintos tipos mencionados, los composites SAPO-34/HZSM-5, con estructura CHA/MFI que combina las estructuras de ambas zeolitas, han demostrado un comportamiento físico-químico y unas propiedades catalíticas diferentes con respecto a los catalizadores por separado (Mohammadkhani y cols., 2016). Diversos parámetros pueden afectar tanto a las propiedades del composite como a la actividad catalítica, entre los que destacan la composición del gel, la relación nominal Si/Al, el procedimiento de síntesis, entre otros.

En la Tabla 3 se recogen los resultados del comportamiento catalítico de los catalizadores híbridos utilizados en algunos estudios de bibliografía en el proceso MTO. Se puede observar que estos composites presentan unas conversiones completas durante todo el proceso. Por otro lado, el rendimiento a olefinas es relativamente alto en algunos casos. En vistas a futuro, para el proceso MTO se debería sintetizar un composite que tenga unas propiedades óptimas en todos los aspectos, es decir, un tiempo de vida alto lo que supliría la necesidad de regenerar continuamente el catalizador, una conversión alta a productos y un rendimiento alto a olefinas ligeras para satisfacer las necesidades de mercado.

Tabla 3. Características de los catalizadores híbridos durante el proceso.

Catalizador	Temperatura (°C)	Conversión (%)	Rendimiento de olefinas ligeras (%)	Fuente bibliográfica
SAPO-34/HZM-5	400	98.9	90.92	Wang y cols. (2007)
SAPO-34/SAPO-18	425	99	73.34	Xu y cols.(2017)
ZSM-11/ZSM-5	470	100	70	Wang y cols. (2017)
ZSM-5/MnO	400	100	20-30	Khaledi y cols. (2017)

1.5 DESACTIVACIÓN

La desactivación del catalizador se define como la pérdida de actividad y el deterioro de sus funciones en la reacción con el transcurso del tiempo de reacción. Este problema es determinante en la selección del catalizador, de las condiciones de operación y del diseño del equipo, en el diseño del reactor y otros parámetros del proceso.

Las causas de la desactivación de los catalizadores pueden ser de naturaleza química o física y pueden agruparse en (Ibáñez, 2016): (1) envenenamiento por la quimisorción de reactantes o productos; (2) ensuciamiento por la deposición de coque; (3) envejecimiento o disminución de la superficie activa; y (4) pérdida del material activo por cambio en la naturaleza de los componentes del catalizador, vaporización o arrastre de componentes activos.

La causa fundamental de la desactivación en los procesos catalíticos que emplean catalizadores ácidos es el coque, un residuo carbonoso formado por una mezcla de componentes de alto peso molecular, deficientes de hidrógeno, poco volátiles que se depositan en el catalizador.

La categorización del coque en tipo I y II, es una de las más aceptadas para denominar a los coques depositado en los catalizadores de zeolita HZSM-5 y silicoaluminofosfatos, principalmente en aquellos procesos en los que se obtienen olefinas como productos principales (Epelde, 2013; Ibáñez, 2016; Pérez-Uriarte, 2015). El coque de tipo I, es un coque de fácil combustión y puede asociarse con una mayor relación H/C, poco desarrollado (hidrogenado) que ha alcanzado un limitado grado de condensación hacia estructuras poliaromáticas. Por otro lado, debido a su fácil combustión puede asumirse que este tipo de coque se deposita en los mesoporos del catalizador (externamente a los cristales de la zeolita, en la bentonita y alúmina que configuran la matriz del catalizador). El coque de tipo II es un coque desarrollado y que está conformado por estructuras aromáticas. Este coque está presente en el interior de los canales cristalinos de la zeolita, donde la condensación es catalizada por los centros ácidos. El grado de condensación de este coque está directamente relacionado con la capacidad que tiene la zeolita para confinarlos y está, además, limitado estéricamente por el espacio de los canales y cajas de los microporos.

En los procesos MTO y DTO resulta conveniente hablar del coque blando o precursores de coque y coque duro. Los precursores de coque pueden ser eliminados del catalizador por volatilización en gas inerte, mientras que el coque duro permanece en el catalizador incluso a altas temperaturas y se elimina mediante combustión. Además, los precursores del coque son químicamente activos, puesto que son predominantemente intermediarios en la reacción y sus cantidades adsorbidas son comparables con el reactivo fresco. Además, está formado por compuestos volátiles que son fácilmente eliminables (Wang y Manos, 2007). Por otro lado, el coque duro está compuesto por poliaromáticos, cuya formación implica reacciones de condensación y reordenamiento, transferencia de hidrógeno en los catalizadores ácidos y deshidrogenación en los catalizadores bifuncionales (Guisnet y Magnoux, 2001).

2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es contribuir al conocimiento del proceso MTO para progresar en el aumento de la selectividad y rendimiento de olefinas ligeras y la estabilidad del catalizador, minimizando la desactivación por coque. Para ello, se han hecho contribuciones en la preparación de catalizadores, analizando diferentes configuraciones de los mismos en los lechos catalíticos, y en la desactivación por coque del proceso, analizando la naturaleza y el origen de las distintas especies. Para ello, se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- ♦ Sintetizar catalizadores basados en una zeolita HZSM-5 comercial modificada con Zn (por intercambio iónico) y en el zeotipo SAPO-18, ambos aglomerados con boehmita y α -alúmina.
- ♦ Caracterizar las propiedades estructurales, físico-químicas y ácidas de ambas fases activas y de los catalizadores finales (tras aglomeración)-
- ♦ Analizar el efecto de la selectividad de forma y de las propiedades de los catalizadores en su comportamiento cinético en el proceso MTO en base a los criterios de conversión, rendimiento, selectividad de olefinas ligeras (particularmente propileno), estabilidad y desactivación por coque.
- ♦ Comparar el comportamiento individual de ambos catalizadores con el comportamiento colectivo utilizando distintas configuraciones del lecho: dos lechos catalíticos consecutivos (lecho superior e inferior) o por mezcla física de ambos catalizadores en un único lecho, estableciendo posibles sinergias (mejoras en el comportamiento catalítico) entre ambos tipos de zeotipos (HZSM-5 y SAPO-18).
- ♦ Analizar la formación y deposición de coque en ambos catalizadores, centrando la atención en el origen de la desactivación, la naturaleza (especies presentes) y ubicación del coque, mediante distintas técnicas de caracterización (TPO y extracción del coque soluble) y relacionando las características con las propiedades de los catalizadores y el mecanismo de reacción del proceso.

3. PROCESO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

El método de preparación de los diferentes catalizadores utilizados consta de dos etapas:

- Obtención de las fases activas.
- Obtención de los catalizadores finales, mezclando la fase activa obtenida en la primera etapa con un aglomerante (boehmita) y una carga inerte (α -alúmina).

3.1.1 Obtención de las fases activas

HZSM-5 modificada con Zn

La zeolita comercial HZSM-5 con una relación molar nominal de Si/Al de 40 ha sido suministrada por *Zeolyst International* en forma amónica. En la Figura 7 se muestra el esquema del proceso de la síntesis de la fase activa.

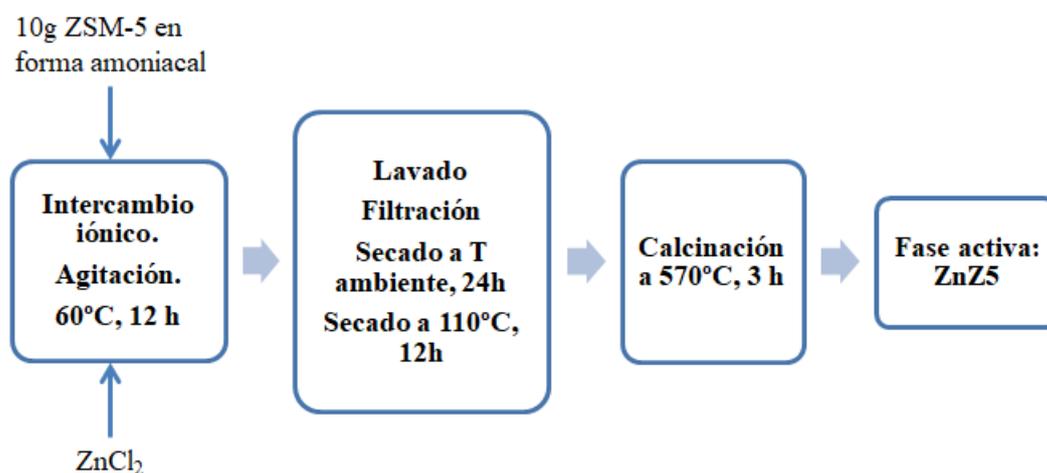


Figura 7. Esquema general de síntesis de la fase activa ZnZ5.

La incorporación de Zn se ha realizado mediante intercambio iónico de 10 g de zeolita ZSM-5 (en forma amónica) con una solución de ZnCl_2 (Panreac, 70%) en un matraz agitado a 60 °C durante 12 h. Posteriormente, la zeolita intercambiada se ha lavado con agua destilada, filtrado y secado a temperatura ambiente durante 24 h y a 110 °C durante 12 h. Por último, se ha llevado a cabo la calcinación de la fase activa durante 3 h a 570 °C siguiendo una secuencia de calentamiento de 7 etapas (Gamero, 2013). Esta elevada temperatura de calcinación permite obtener la zeolita en fase ácida y garantiza una mayor estabilidad del catalizador por la controlada deshidroxilación, con pérdida de una fracción de centros Brönsted, fuertemente ácidos y posiblemente inestables hidrotérmicamente. La zeolita HZSM-5 modificada con Zn se ha denominado ZnZ5.

Silicoaluminofosfato SAPO-18

El SAPO-18 se ha sintetizado a partir del método propuesto por Baerlocher (2007) y Álvaro-Muñoz y cols. (2016). Los reactivos utilizados han sido los siguientes: $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 55%), H_3PO_4 (Riedel-de Haën, 85%) y sílice pirogénica (Aerosil, 99%), usando N, N-diisopropil-etilamina ($i\text{Pr}_2\text{EN}$) como *template* orgánico. Para la síntesis del gel se

ha utilizado la relación atómica Si/Al=40, propuesta por Álvaro-Muñoz y cols. (2016); cuya composición antes de la eliminación correspondiente de *template* orgánico (R) es la siguiente: 0.60 SiO₂:1Al₂O₃:0.80P₂O₅:25H₂O:1.60R. En la Figura 8 se muestra el procedimiento de síntesis del SAPO-18.

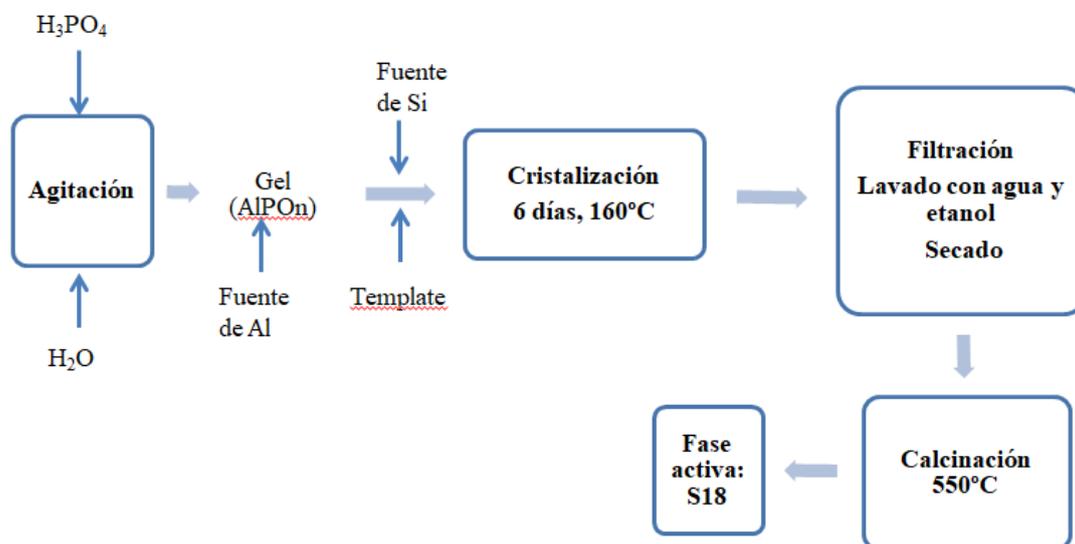


Figura 8. Esquema general de síntesis de la fase activa del SAPO-18.

En primer lugar se ha de preparar una solución de H₃PO₄ a 6.8 M. Una vez preparada, se agita y se adiciona lentamente el Al (OH)₃·n H₂O en polvo. Esta mezcla se agita durante 2 h para formar un gel uniforme. Seguidamente se adiciona la fuente de Si (Aerosil) en polvo y se agita hasta homogeneizar. Una vez homogeneizada, se adiciona el *template* orgánico (*i*Pr₂EN) y se deja agitar hasta homogeneizar. Posteriormente, la mezcla homogeneizada se transfiere al recipiente del autoclave con una capacidad máxima de 40 cm³ y se agregan las semillas de SAPO-18 (suministradas por Álvaro-Muñoz y cols., 2016). A continuación, comienza la etapa de cristalización cuyas condiciones de operación son las siguientes: temperatura de 160 °C, tiempo de cristalización de 6 días y sin agitación. Una vez ha terminado la cristalización, se obtienen unos cristales que se filtran y se lavan con agua y etanol. Por último, se secan los cristales a temperatura ambiente durante toda la noche. La completa eliminación del *template* orgánico se ha llevado a cabo mediante calcificación en mufla a 550 °C (Álvaro-Muñoz y cols., 2016). La zeolita de SAPO-18 se ha denominado S18.

3.1.2 Obtención de los catalizadores

Los catalizadores finales, denominados CZnZ5 y CS18, se obtienen mezclando cada fase activa (50% en peso) con un aglomerante (boehmita SASOL, 70%) y una carga inerte (α -alúmina coloidal Alfa Aesar, 20%) en solución coloidal.

La aglomeración de la zeolita en una matriz con mesoporos (γ -Al₂O₃) y macroporos (α -Al₂O₃), además de aportar resistencia mecánica a las frágiles partículas de zeolita HZSM-5 y SAPO-18, y permitir conformar partículas con el tamaño adecuado para su uso en un reactor de lecho fijo, genera una estructura porosa jerarquizada, que mejora la accesibilidad de los reactantes a la superficie externa de los cristales de zeolita (al separarlos ordenadamente, evitando su cohesión). Además, favorece la difusión hacia el exterior de los canales cristalinos de los compuestos carbonosos (coque) en el interior de estos canales, retrasando su bloqueo,

así el de la boca de los canales, lo que tiene como consecuencia la atenuación de la desactivación. La matriz también favorece la disipación del calor en la regeneración por combustión del coque, aumentando la estabilidad hidrotérmica del catalizador (Pérez-Uriarte, 2015).

La utilización de pseudoboehmita como aglomerante, en lugar de otro material como la bentonita, presenta la ventaja de que tras la calcinación se conforma la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con una estructura mesoporosa definida y sin presencia de metales que puedan tener una actividad catalítica no controlada. Además, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene centros ácidos débiles, cuya actividad puede contribuir, mediante reacciones “en cascada” con las catalizadas en el interior de los cristales de zeolita a mejorar la actividad y selectividad del catalizador, tal como han comprobado Pérez-Uriarte y cols. (2016) en la conversión de DME en olefinas.

Se han preparado 12 g de cada tipo de catalizador. Para ello, inicialmente se agitan 12 ml de α -alúmina y posteriormente se vierten lentamente 5.14 g de boehmita y se deja agitando hasta homogeneizar la mezcla durante 2 h. Una vez la mezcla se ha homogeneizado, se vierte lentamente la zeolita y se agita durante un período de 2-3 h hasta que la mezcla se homogeneice completamente y se forme una pasta de cierta consistencia. La pasta se somete a una extrusión húmeda y se seca durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente a 110 °C durante 2 h en una mufla. A continuación, se tritura y se tamiza hasta obtener un polvo con un diámetro de partícula entre 0.125 y 0.3 mm. Por último, el polvo tamizado se calcina durante 2 horas hasta 575 °C, siguiendo una rampa de 5 °C·min⁻¹, condiciones que le aporta una elevada estabilidad hidrotérmica (Vivanco, 2004).

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores se han caracterizado mediante: (1) técnicas para la determinación de las propiedades estructurales y química (XRD, XRF); (2) técnicas para la determinación de las propiedades físicas (área superficial, distribución total de los poros y diámetro de los poros); (3) técnicas para conocer las propiedades ácidas (acidez total, distribución de fuerza ácida y naturaleza de los centros activos), y; (4) técnicas para la caracterización del coque (TPO, extracción del coque soluble).

3.2.1 Propiedades químicas y estructurales

Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X (XRD) es una técnica empleada para la identificación de la estructura interna de los sólidos cristalinos, identificar cualitativa o cuantitativamente las fases o compuestos cristalinos presentes en la muestra, determinar el tamaño del cristal, etc. El difractograma de una fase cristalina muestra un fondo continuo al que se le superponen una serie de máximos correspondientes a reflexiones (hkl), dispuestos en determinados valores de posición angulas 2θ .

Este tipo de técnica proporciona información sobre la naturaleza de las fases cristalinas, su concentración en el sólido y el tamaño de los cristales. En el caso de sólidos con baja simetría, el cálculo del grado de cristalinidad resulta complicado. Además, esta técnica puede ser aplicada sin ninguna limitación (Wragg, 2011).

Los análisis de XRD se han llevado a cabo en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU. El equipo empleado ha sido un difractómetro *PANalytical Xpert PRO*. La toma de

datos ha sido realizada en modo continuo, de 6 a 60 °, paso de 0.026 ° en 2 θ y tiempo de medida por paso de 600/255 s por canal empleando un rendija de divergencia de 1 °.

Fluorescencia de rayos X (XRF)

Mediante la técnica XRF se puede conocer la composición química de las zeolitas. Los análisis se han llevado a cabo en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU en un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X por dispersión de la longitud de onda (PANalytical, Axios).

El procedimiento experimental consiste en preparar una perla de vidrio borado a partir de 200 mg de zeolita en polvo mediante fusión en un microhorno de inducción a 1200 °C, mezclando el fundente, borato de litio (Merck, Spectrimelt A12), y la muestra en una proporción 20:1.

Los resultados obtenidos tras la fluorescencia de rayos X se han comparado con patrones internacionales bien caracterizados con el objeto de determinar la composición química de las muestras. (Bassett, y cols., 2005).

3.2.2 Propiedades físicas: estructuras micro- y mesoporosa

La determinación de las propiedades físicas de los catalizadores empleados se ha llevado a cabo en un equipo de adsorción-desorción de gases *ASAP 2010 de Micrometrics*.

El procedimiento experimental se realiza en dos etapas: la primera etapa consiste en la desgasificación a 150 °C y a vacío, durante 8 h para eliminar las posibles impurezas que pueda contener la muestra; la segunda etapa consiste en la adsorción-desorción de nitrógeno en múltiples etapas de equilibrio hasta alcanzar la saturación de la muestra a temperatura criogénicas a 77 K (temperatura de N₂ líquido), y en el intervalo de presiones relativas de 0.01 a 1. La cantidad de muestra a analizar debe garantizar al menos 10 m² de superficie específica, pero introduciendo al menos 100 mg de muestra (Epelde, 2013). Además, se debe tener en cuenta que durante la desgasificación se pierde un 20% en peso aproximadamente.

La medida de la superficie específica (S_{BET}) se ha determinado de acuerdo a la ecuación de BET simplificada (Brunauer-Emmett-Teller) en el intervalo de presiones comprendidas entre 0.01 y 0.2. La superficie de los microporos (S_m) y el volumen de microporos (V_m) se han determinado mediante el método t. Este método se fundamenta en la ecuación de Harkins-Jura y se realiza por el ajuste de los valores experimentales en el intervalo del espesor estadístico t de 3 a 6.5 Å, tomando como isoterma de referencia la curva t universal. 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 ($P/P_s=0.98$), de acuerdo al método de Gursvitsch. El volumen de mesoporos se calcula como la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporos determinados con el método t. La distribución del volumen de poros y el diámetro medio de poro se determinan por el método de BJH (Barrer-Joyner-Halenda) (Epelde, 2013).

3.2.3 Propiedades ácidas

La acidez total y la distribución de la fuerza ácida de los catalizadores sintetizados se han determinado mediante el análisis termo-gravimétrico y calorimetría diferencial de barrido aplicada a la adsorción de NH₃. Para la realización de este análisis se ha hecho uso de

amoniaco como base puesto que este compuesto es capaz de caracterizar centro más débilmente ácidos.

La distribución de la fuerza ácida de los catalizadores se define como la capacidad de la superficie de un sólido de convertir en base neutra adsorbida en su ácido conjugado. Esta distribución se ha medido a partir del seguimiento del calor diferencial de adsorción de NH_3 conjuntamente con la masa adsorbida durante dicho proceso. El equipo utilizado ha sido el calorímetro *Setaram TG-DSC 111*, con una bomba de inyección *Harvad*, acoplada a un espectrómetro de masas *Thermostar* de *Balzer Instruments*, que permite la medida simultánea del flujo de calor y la variación de la masa adsorbida. La relación directa entre ambas señales proporciona una medida de la distribución de la fuerza ácida de los centros, es decir, la cantidad de calor desprendido por unidad de masa de amoniaco adsorbido. La cantidad total de base retenida químicamente corresponde a la acidez total o cantidad de centro ácidos por unidad de masa de la muestra.

Medida termogravimétrica y calorimétrica (TG-DSC) de la adsorción diferencial de NH_3

El procedimiento experimental para llevar a cabo la calorimetría diferencial de adsorción de NH_3 es el siguiente: en una primera etapa se realizar un barrido con He (160 ml min^{-1}) a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min con el fin de eliminar toda posible impureza que pueda tener la muestra; a continuación, se realiza un enfriamiento hasta $150 \text{ }^\circ\text{C}$ con un caudal de helio de 20 ml min^{-1} y se procede a la saturación de la muestra a esta temperatura mediante la inyección continua de NH_3 con una jeringa ($50 \mu\text{l min}^{-1}$) y, finalmente, la muestra se barre con inerte (20 ml min^{-1} de He) a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar el adsorbato fisisorbido.

En la Figura 9 se muestra a modo de ejemplo el resultado del análisis termogravimétrico de adsorción-desorción de amoniaco para el catalizador aglomerado de SAPO-18 (CS18). El análisis proporciona la evolución con el tiempo de los siguientes parámetros:

- La masa acumulada.
- La señal derivada de la masa, DGT (*Derived Thermo-Gravimetry*).
- El flujo de calor, obtenido a partir de la señal DTA (*Differential Thermal Analysis*). En esta etapa se puede apreciar con claridad el pico exotérmico correspondiente a la etapa de adsorción así como el pico endotérmico correspondiente a la desorción de amoniaco que había quedado fisisorbido en a muestra.

La cantidad total de base retenida químicamente, aquella que permanece adsorbida tras la etapa de desorción física a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, corresponde a la acidez total o cantidad de centros ácidos de la muestra, en este caso de $0.415 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} (\text{g}_{\text{zeolita}})^{-1}$.

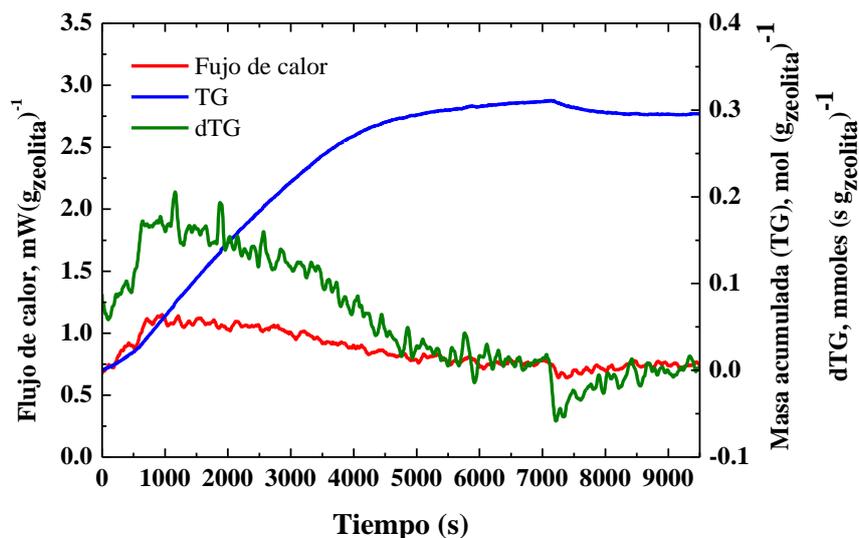


Figura 9. Análisis termogravimétrico de la adsorción-desorción de amoníaco a 150°C sobre un catalizador de CSAPO-18.

Desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD)

Una vez las muestras se han saturado con amoníaco a 150 °C, se realiza la desorción de la base mediante el calentamiento de las muestras a 5 °C min⁻¹ hasta alcanzar una temperatura de 550 °C en una corriente de gas inerte (20 ml min⁻¹ de He), registrándose en el espectrómetro de masas en línea la intensidad de la señal correspondiente al amoníaco. Una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ resulta adecuada para distinguir claramente los centros débilmente ácidos, de los que desorbe el amoníaco a menor temperatura, y los centros más fuertemente ácidos, de los que desorbe el amoníaco a mayor temperatura. El área bajo la curva TPD indica la cantidad total de base desorbida, que es proporcional a la acidez total y se cuantifica en términos de μmoles de base por gramo de catalizador o fase activa.

3.2.4 Análisis de la naturaleza y contenido de coque

Combustión a temperatura programada (TPD-TPO)

El contenido de coque depositado en el catalizador se determina mediante oxidación a temperatura programada (TPO), con aire como agente oxidante, en una termobalanza TGA Q5000 de T.A. Instruments. Con objeto de identificar los tipos de coque blando (precursores del coque) y el coque duro el procedimiento experimental a seguir consta de dos etapas: (1) barrido con N₂ (TPD) y (2) combustión con aire (TPO). El procedimiento experimental está basado en los estudios propuestos por Wang y Manos. (2007) y se describe a continuación.

(1) *Barrido con N₂ (TPD)*. El procedimiento consiste en un barrido inicial a 400 °C con N₂ (50 ml min⁻¹) consiguiendo así desorber las especies precursoras del coque (coque blando) del catalizador. En un primer lugar se produce la estabilización de la temperatura inicial del flujo de N₂ a 200 °C durante un período de 15 min. A continuación, se produce un calentamiento a 20 °C min⁻¹ hasta alcanzar una temperatura de 400 °C y se mantiene esta temperatura final durante 20 min. Posteriormente, se produce un enfriamiento a razón de 30 °C min⁻¹ hasta 200 °C y se mantiene esta temperatura durante 5 min.

(2) *Combustión con aire (TPO)*. Seguidamente se produce un cambio de flujo a aire (40 ml min^{-1}) con su correspondiente estabilización a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 min. Una vez el aire se ha estabilizado, se produce una combustión a razón de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar una temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura se mantiene durante 120 min. Una vez ha transcurrido este tiempo, la muestra se enfría hasta $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a razón de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y se mantiene esta temperatura durante 5 min. En esta etapa la pérdida de masa observada corresponde al coque duro depositado en el catalizador.

Durante ambas etapas, los valores de temperatura, masa, diferencia de temperatura con la muestra de referencia y la derivada de la pérdida de masa son continuamente registrados. A modo de ejemplo se muestra la evolución del coque blando (TPD) y coque duro (TPO) en el análisis termogravimétrico (Figura 10) del catalizador CS18 a $W/F=0.6 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$.

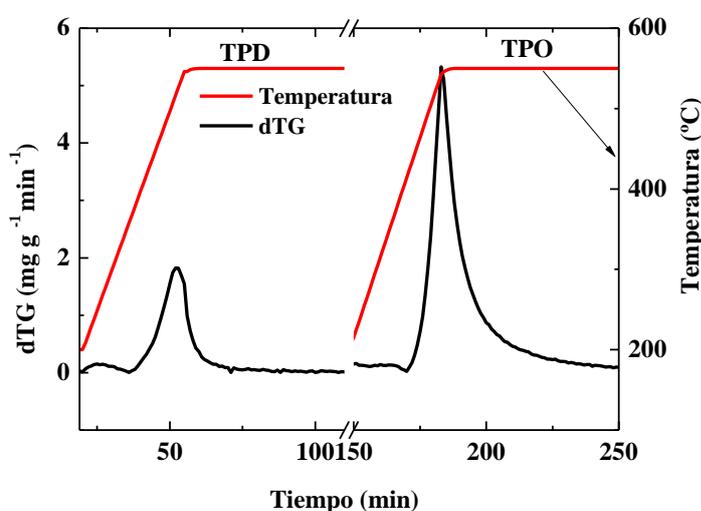


Figura 10. Evolución con el tiempo de los perfiles de deposición de coque blando (TPD) y coque duro (TPO) para el catalizador CS18 con un tiempo espacial $W/F=0.6 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Extracción del coque soluble con ácido fluorhídrico

Uno de los métodos de caracterización del coque externo e interno es mediante extracción con diclorometano (CH_2Cl_2) y destrucción de la estructura de la zeolita con ácido fluorhídrico (HF) (Figura 11).

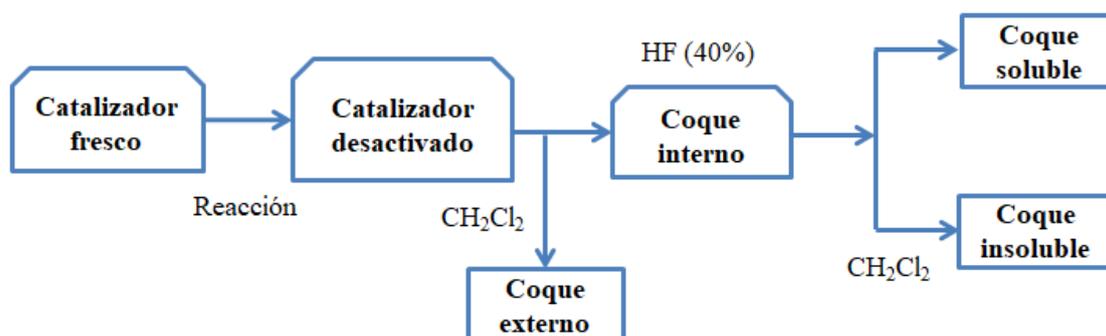


Figura 11. Método de extracción del coque soluble con ácido fluorhídrico.

El procedimiento experimental (adaptado de Wulfers y cols., 2013 e Ibáñez, 2016) consiste en pesar 20 mg (aprox.) de muestra, que han de ser depositados en viales de teflón con una capacidad máxima de 10 ml. A continuación, se adiciona HF (Merck, 40%) de tal manera que se cumpla que la relación entre el peso de la muestra y el volumen de ácido sea de 10. En consecuencia, se deben de adicionar 0.2 ml de HF con la finalidad de atacar la estructura de la zeolita durante 1 h.

Seguidamente se debe neutralizar la solución ácida con NaOH (Panreac, puro) 2 M. Se adicionan 2.30 ml de NaOH, se agita y se deja reposar durante 5 min. A continuación se adicionan 4 ml de CH₂Cl₂ (Sigma-Aldrich, 99.8%) y se agita durante 1 min. Este compuesto actúa como disolvente extractor y su finalidad es la de extraer los compuestos orgánicos solubles retenidos en el catalizador. Se deja reposar el vial durante 1 h con el objetivo de que se produzca la decantación de las fases. Este procedimiento se realiza 3 veces con el fin de que todos los hidrocarburos solubles se vayan al diclorometano (Ibáñez, 2016).

Una vez la etapa de decantación ha finalizado, se procede a la recuperación de la fase orgánica (coque soluble) para analizarla. Para ello, se recoge la fase orgánica con una jeringa y se deposita en un vial. Posteriormente, se toma una parte de la muestra de la fase orgánica y se lleva al cromatógrafo de gases GC acoplado a un espectrómetro de masas MS (Shimadzu GCMS-QP2010S) con el objetivo de identificar los hidrocarburos solubles en el catalizador. El GC-MS dispone una columna DB1-MS cuyas especificaciones son: 340 °C de temperatura máxima, 60 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 µm de espesor de relleno, que separa los componentes en base a su peso molecular.

3.3 EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS

3.3.1 Descripción del equipo de reacción

El equipo usado para llevar a cabo los experimentos se muestra en la Figura 12. Dispone de un reactor de lecho fijo isoterma acoplado a un Micro-GC Varian CP-4900, para el análisis en línea de los productos de reacción. El equipo dispone de varias líneas de entrada: gas inerte (He), aire como gas oxidante y gas auxiliar (He). Además dispone de otras entradas de He para diluir y arrastrar una muestra desde el reactor al micro-GC, y actuar como gas portador en el micro-GC.

El equipo dispone también de una zona de alimentación líquida, que se bombea mediante una bomba pistón *Gilson 307* desde un depósito. Esta bomba permite alimentar caudales de líquido desde 0.015 hasta 5 ml·min⁻¹. Los líquidos se alimentan al sistema a través de una válvula antirretorno de bajo volumen muerto.

La alimentación y el gas auxiliar se introducen en un sistema de “caja caliente”, provisto de calefactor eléctrico por convección forzada que hace circular el aire de su interior a través de una resistencia que lo calienta hasta una temperatura máxima de 180 °C, con objeto de evitar posibles condensaciones en las líneas y elementos del sistema. Bajo el flujo forzado del calefactor, se encuentra situado el precalentador-evaporador de los líquidos, a temperaturas de 15 o 20 °C por encima del resto del sistema.

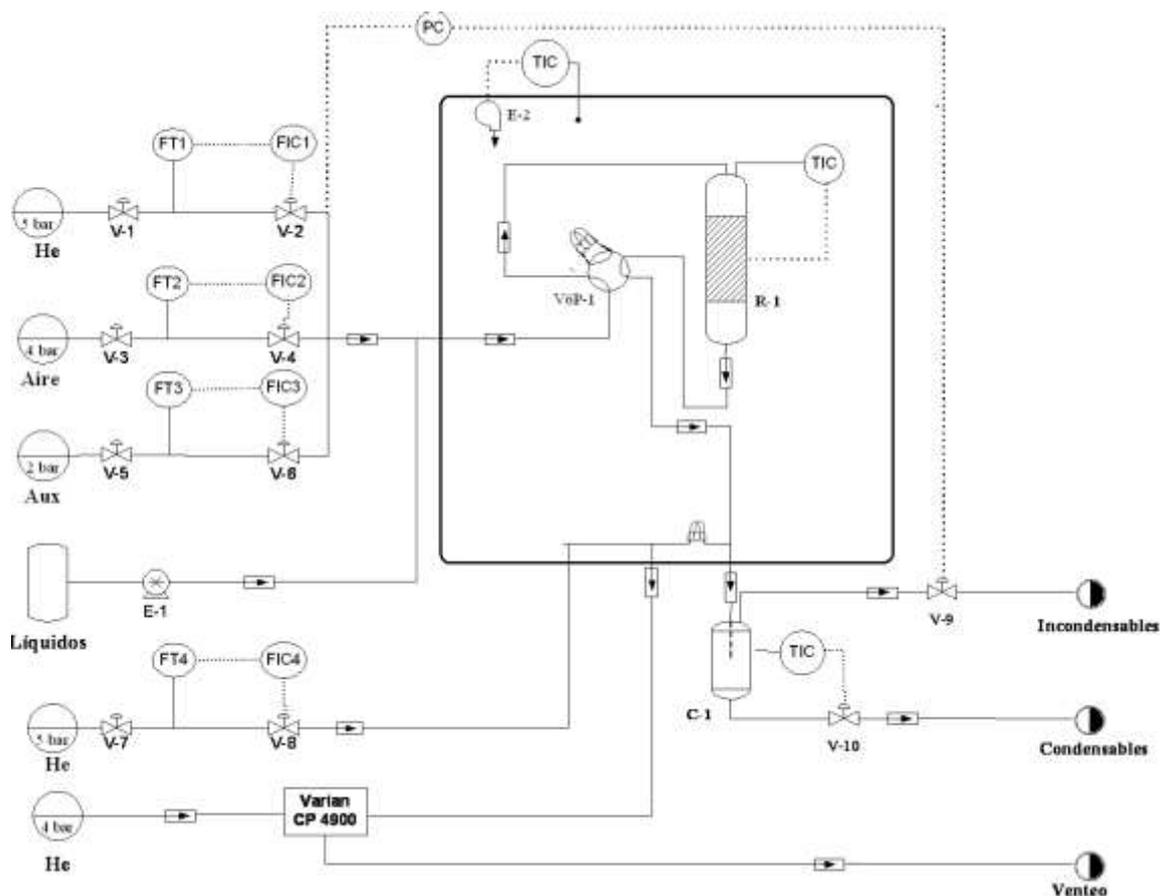


Figura 12. Equipo de reacción.

Los gases se precalientan y se mezclan con la consiguiente homogeneización y acceden a una válvula de 6 puertos que cumple una doble función: (1) Envío de los reactantes en modo by-pass al micro-cromatógrafo, necesario para realizar un análisis de la composición de la alimentación, y (2) Envío de los reactantes al reactor. En la Figura 13 se muestra el esquema de actuación de la válvula de 6 puertos.

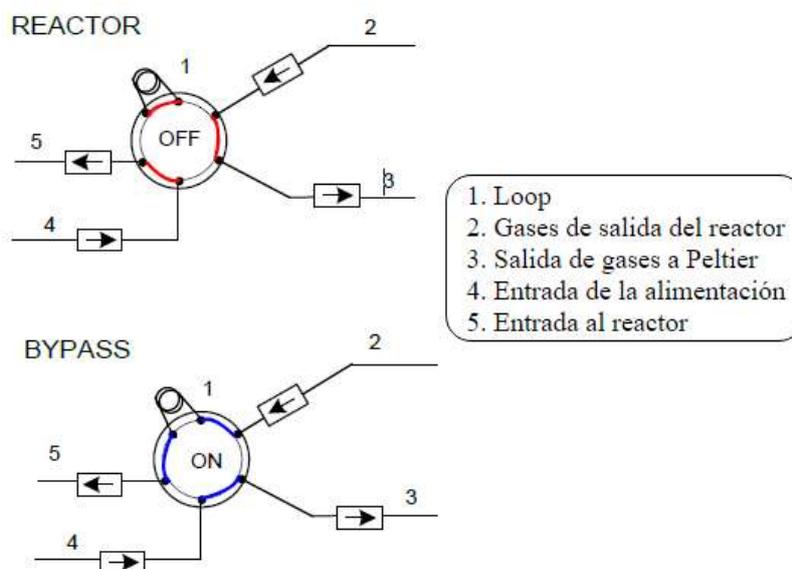


Figura 13. Esquema de actuación de la válvula neumática de 6 puertos.

El reactor utilizado es de acero inoxidable 316, y consta de un diámetro interno de 9 mm y 10 cm de longitud efectiva, ubicado en el interior de una cámara cilíndrica que es calentada mediante una resistencia eléctrica cubierta de cerámica. Dicha cámara se encuentra en el interior de otra también caliente cuyo objetivo es 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 y 700 °C con una masa de lecho de hasta 5 g. El lecho fijo consiste en una mezcla de catalizador e inerte (carborundo con un diámetro medio de partícula de 0.063 mm), el cual es incorporado con el objeto de alcanzar la isothermicidad y mantener la altura de lecho suficiente para tiempos espaciales pequeños.

La temperatura de la reacción es regulada con un controlador digital *TTM-125 Serie*, y se mide con un termopar tipo K insertado en el lecho. Además, también hay 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.

Finalmente, 1 cm³ de los productos de reacción son diluidos con la corriente de He y son enviados al micro-cromatógrafo cada 10 min para su análisis. La otra parte de los productos de reacción atraviesan una célula Peltier a 0 °C, donde los compuestos pesados son condenados y los compuestos incondensables son expulsados por venteo.

3.3.2 Procedimiento de carga y etapas de reacción

En primer lugar se debe cargar el reactor de lecho fijo con el catalizador que se vaya a emplear. Para mantener el lecho catalítico fijo durante la reacción, se emplea lana de vidrio y un soporte metálico sobre el que se asienta el lecho. El lecho está constituido por una mezcla de catalizador y carborundum (SiC, con un diámetro de partícula menor a 0.063 mm) con objeto de garantizar la isothermicidad y una altura suficiente del lecho en aquellos casos de bajo tiempo espacial. Se han realizado ensayos para estudiar el comportamiento de los catalizadores de manera individual y ensayos para estudiar las posibles sinergias entre ambos tipos de fases activas (SAPO-18 y HZSM-5). En la Figura 14 se muestran las distintas configuraciones de lecho estudiadas, que tienen las siguientes características: A) dos lechos catalíticos constituidos por CS18 (lecho superior) y CZnZ5 (lecho inferior) separados mediante lana de vidrio; B) mezcla física de ambos catalizadores en un único lecho catalítico, y C) dos lechos catalíticos constituidos por CZnZ5 (lecho superior) y CS18 (lecho inferior) separados mediante lana de vidrio. Para las tres configuraciones se ha utilizado una relación en masa de ambos catalizadores de 1/1.

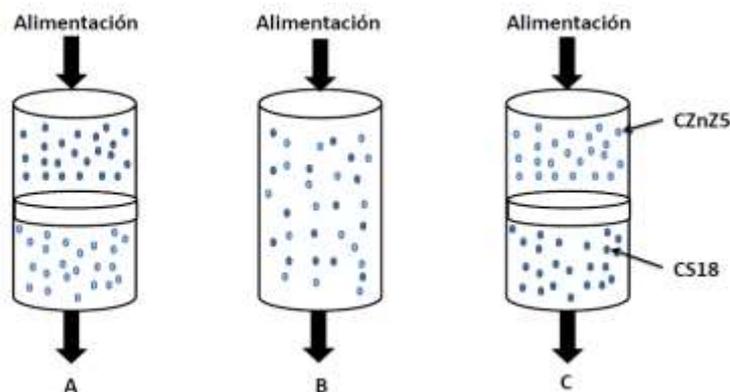


Figura 14. Esquema de las configuraciones de lecho catalítico (círculo relleno: CS18; círculo hueco: CZnZ5). A) Dos lechos individuales de CS18 (superior) y CZnZ5 (inferior); B) Mezcla física de ambos catalizadores en un único lecho; C) Dos lechos individuales CZnZ5 (superior) y CS18 (inferior).

Las etapas de la reacción de metanol a olefinas han sido las siguientes:

- ♦ Etapa 0: Arranque del equipo. Establecimiento de la comunicación.
- ♦ Etapa 1: Introducción de las variables de operación (temperatura del reactor, caja caliente, presión, caudales, etc.). Encendido de la línea calorifugada al cromatógrafo y la célula Peltier.
- ♦ Etapa 2: Actuación sobre la válvula de 6 puertos cambiando la configuración a modo *reactor*. Estabilización de todas las variables de reacción con una duración aproximada de 30 minutos.
- ♦ Etapa 3: Actuación sobre la válvula de 6 puertos cambiando la configuración de *reactor* a *by-pass* cuando la temperatura del reactor llegue por primera vez a 400 °C. Actuación sobre el caudal de entrada del gas inerte con el objeto de diluir la alimentación. Se comienza a introducir la alimentación líquida. La adecuación y estabilización de la composición de la alimentación se comprueba mediante análisis en micro-GC y se estabiliza aproximadamente al cabo de 1 hora.
- ♦ Etapa 4: Actuación sobre la válvula de 6 puertos cambiando la configuración de *by-pass* a *reactor*. Reacción en las condiciones de operación con una duración de 6 horas.
- ♦ Etapa 5: Enfriamiento de la temperatura de la caja del reactor y del horno y de la línea calorifugada al cromatógrafo.
- ♦ Etapa 6: Apagado total del reactor. Se cierran los flujos y las válvulas de actuación.

3.3.3 Análisis de los productos de reacción

Como se ha comentado anteriormente, una parte representativa de los productos obtenidos en la reacción se diluye en una corriente de helio y es enviada en continuo a un Micro-GC Varian CP-4900, mediante una línea termostaticada para evitar la condensación de los productos de alto peso molecular.

El micro-cromatógrafo consta de 3 módulos analíticos, que incluyen un inyector fijo, un detector y las siguientes 3 columnas para la separación de los productos:

- Canal analítico A: Provisto de columna capilar PLOT de tamiz molecular 5^a (MS5, de 10 m x 0.32 mm) y de detector micro TCD-1. Este canal está configurado para el análisis de gases permanentes (O₂, N₂, H₂, CO, CH₄). Este canal no se utiliza.
- Canal analítico B: Provisto de columna capilar PLOT Q (PPQ, de 8m x0.32 mm) y detector micro TCD-2. Este canal está configurado para el análisis de compuesto oxigenados (MeOH, dimetil éter, CO₂), olefinas ligeras (C₂-C₄) y agua. Aparte de estos componentes, también realiza el análisis de gases permanentes. Los compuestos oxigenados se analizan en el canal C.
- Canal analítico C: Provisto de una columna capilar PLOT de (CPSIL, de 8 m x 0.32 mm) y detector micro TCD-3. Este canal está configurado para el análisis de hidrocarburos C₄-C₁₁ (incluyendo isómeros de butenos y pentenos) y de componentes oxigenados.

La toma automática de muestras de la corriente de volátiles se lleva a cabo cada 10 min y en continuo, es decir, una pequeña parte del caudal total de los gases que salen del reactor es arrastrada y diluida con He continuamente. Eso provoca que la muestra sea más representativa y estable. En la Tabla 4 se indican las condiciones del método de análisis del micro-cromatógrafo.

Tabla 4. Método de análisis del cromatógrafo.

	MS5	PPQ	CPSIL
Temperatura de la columna (°C)	45	80	80
Temperatura inyector (°C)	65	80	80
Tiempo de inyección, ms	100	100	100
Tiempo de <i>blackflush</i>, s	5	30	-
Tiempo de muestreo, s	20	20	20
Tiempo de análisis, s	600	600	600
Presión, psi	20	28	28

Para la cuantificación de los compuestos de reacción a partir de los cromatogramas proporcionados por el micro-cromatógrafo, se ha llevado a cabo el calibrado del equipo mediante una bala patrón y una mezcla de componentes de composición molar conocida con el objetivo de determinar un factor de respuesta para cada componente. Este factor 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 gases, la bala patrón utilizada tiene la siguiente composición molar: CO (2.02 %), CO₂ (3.03 %), CH₄ (1.38 %), C₂H₆ (0.93 %), C₂H₄ (1.88 %), C₃H₈ (1.43 %), C₃H₆ (2.86 %), n-C₄H₁₀ (1.48 %), 2-trans-C₄H₈ (1 %), Helio (resto).

La composición molar de la mezcla líquida utilizada para el calibrado de los productos pesados ha sido la siguiente: n-pentano (5%), 1-hexeno (8 %), n-hexano (15 %), ciclohexano (5 %), benceno (15 %), n-heptano (5 %), tolueno (10 %), 1-octeno (5 %), n-octano (12 %), xileno (6 %), n-nonano (9 %) y n-decano (5 %).

Por otro lado se ha calibrado el metanol introduciéndolo como mezcla líquida y a partir de él, se ha calibrado el dimetil éter como consecuencia de la deshidratación de metanol a dimetil éter a temperaturas elevadas.

En la Tabla 5 se recogen los factores obtenidos tras el calibrado. Estos factores se han calculado tomando como referencia la señal del CO₂ y se calculan aplicando la siguiente ecuación:

$$f_i = \frac{\text{Área CO}_2 \cdot R_{i/\text{CO}_2} \cdot f_{\text{CO}_2/\text{CO}_2}}{\text{Área}_i} \quad (2)$$

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

$$R_i = \frac{n_i}{n_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

Tabla 5. Factores de respuesta del Micro-GC Varian CP-4900.4

PPQ		Compuesto	Factor
Compuesto	Factor	penteno	1.30
Metano	1.27	2-penteno	1.30
CO ₂	1.00	C6	1.12
Etileno	0.916	i-hexano	1.12
Etano	0.852	1-hexeno	1.12
Agua	1.00	n-hexano	1.12
Propileno	1.43	Benceno	1.40
Propano	1.35	Ciclohexano	1.25
CPSIL		C7	1.02
Compuesto	Factor	n-heptano	1.02
DME	0.92	Tolueno	1.28
Metanol	0.25	1-octeno	0.99
i-Butano	1.10	C8	0.92
Butenos	1.14	n-octano	0.92
n-butano	1.10	p-xileno	1.19
2-trans-buteno	1.14	m-xileno	1.19
cis-2-buteno	1.14	o-xileno	1.19
i-pentano	1.30	C9	0.90
1-penteno	1.30	n-nonano	0.90

En el Anexo B se muestran cromatogramas representativos de la reacción para las columnas B y C.

El análisis que se realiza de los productos obtenidos en la reacción se realiza en línea y antes de que se produzca la separación de fases. Por lo tanto, la validez de los rendimiento y composición de productos se realiza en base a un balance de materia en fase gaseosa en el punto de análisis, donde todo lo que entra es igual a todo lo que sale. Además, las áreas del cromatograma representan la composición molar de los productos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1 Propiedades químicas y estructurales

Los resultados del análisis XRF para la zeolita ZnZ5 muestran la siguiente composición química: $\text{SiO}_2=96.36\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=1.70\%$ y de $\text{Zn}=1.55\%$. La relación molar determinada por esta técnica para esta zeolita es de $\text{Si}/\text{Al}=48$.

Los diagramas de XRD normalizados de las zeolitas S18 y ZnZ5 se muestran en la Figura 15. El diagrama de la zeolita S18 (Figura 15a) muestra la estructura típica AEI (Baerlocher, 2007; Li y cols., 2014; Zhao y cols., 2017) con picos a $2\theta=9.6, 17, 21, 26.2^\circ$, característicos de estas zeolitas. Cabe mencionar que la estructura AEI se mantiene tras el proceso de calcinación, resultados acordes con los obtenidos por Álvaro-Muñoz y cols. (2016) que utilizan un método de síntesis similar.

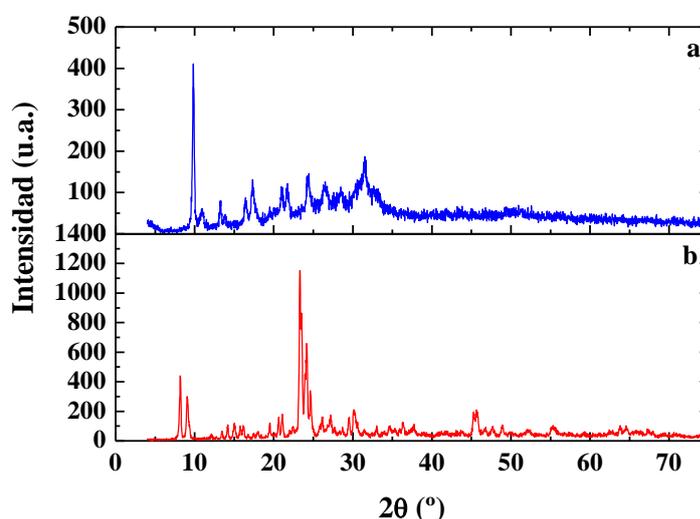


Figura 15. Difractogramas de rayos X de las zeolitas: a) S18 y b) ZnZ5.

En el caso de ZnZ5 (Figura 15b) su difractograma presenta una estructura de tipo MFI (Pnma, N° 62) puesto que tiene picos definidos en los rangos de $2\theta = 8^\circ-9^\circ$ y $22^\circ-25^\circ$ (Baerlocher, 2007). Al mismo tiempo, comparando este difractograma con el de una zeolita HZSM-5 sin modificar, se puede observar que la adición de Zn a su estructura tiene un efecto reductor sobre la intensidad de los picos característicos. Este efecto es debido, más que a una pérdida de cristalinidad de la estructura, a la dispersión de las especies de Zn en la zeolita HZSM-5 (Niu y cols., 2014 y 2017). Por otro lado, la reducción de la intensidad de los picos puede deberse al alto coeficiente de absorción en las especies metálicas intercambiadas o a la combinación de las especies metálicas con la zeolita (Jia y cols., 2017). En cualquier caso, la modificación con Zn no afecta de manera significativa a la estructura cristalina de la zeolita HZSM-5.

4.1.2 Propiedades físicas

En la Figura 16 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las fases activas (sin aglomerar) ZnZ5 y S18 y de los catalizadores CZnZ5 y CS18.

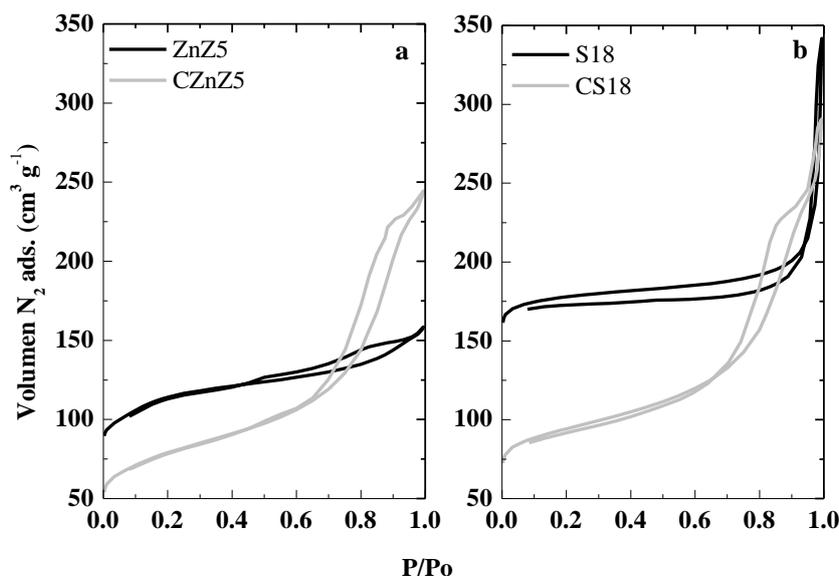


Figura 16. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 : a) ZnZ5 y CZnZ5 y b) S18 y CS18.

Las isothermas de las zeolitas sin aglomerar mostradas en la Figura 16 corresponden a sólidos microporosos, de tipo I (b) según la clasificación de la IUPAC (Thommes y cols., 2015). Este tipo de isoterma corresponde a un sólido microporoso con una superficie externa pequeña. En el caso de los catalizadores aglomerados, las isothermas de histéresis corresponden al tipo H3, según la misma clasificación que para las zeolitas sin aglomerar. Este tipo de histéresis aparece a presiones relativas superiores a 0.6 y son propias de materiales mesoporosos acompañados de una mayor adsorción de N_2 a presiones relativas cercanas a la unidad que son debidos fundamentalmente a la matriz (boehmita y alúmina) del catalizador. Cabe destacar que el volumen adsorbido a $P/P_0=0.2$ está indirectamente relacionado con el volumen de microporos de las zeolitas (Ibáñez y cols., 2017), donde se pone de manifiesto el mayor volumen de microporos SAPO-18.

En la Tabla 6 se recogen las propiedades de la estructura micro y mesoporosa de los catalizadores utilizados: superficie específica BET (micro y mesoporos, S_{BET}), superficie de microporos (S_m), volumen de microporos (V_{micro}), volumen de mesoporos (V_{meso}) y diámetro de poros (d_p). También se recoge la información sobre las propiedades físicas de la boehmita, utilizada como aglomerante.

Tabla 6. Propiedades físicas.

	$S_{BET}, m^2 \cdot g^{-1}$	$S_m, m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{micro}, cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{meso}, cm^3 \cdot g^{-1}$	$d_p, \text{Å}$
Boehmita	193	18	0.011	0.475	-
ZnZ5	403	280	0.120	0.117	24
CZnZ5	278	123	0.054	0.307	52
S18	631	574	0.250	0.115	23
CS18	332	206	0.090	0.297	47

Los resultados ponen de manifiesto la mayor superficie específica del SAPO-18 (estructura AEI) respecto a la zeolita HZSM-5 (estructura MFI), así como un mayor volumen de microporos. La aglomeración de las zeolitas con boehmita y alúmina implica un descenso de la superficie específica y de los microporos aproximadamente a la mitad, debido a la dilución de la zeolita (50 % en peso). Cabe destacar que el volumen de microporos corresponde exclusivamente a las zeolitas, mientras que la matriz (boehmita y alúmina) es la que aporta gran parte de los mesoporos y los macroporos, tal y como se refleja en el elevado volumen de mesoporos de la boehmita (Pérez-Uriarte y cols., 2016).

4.1.3 Propiedades ácidas

En la Tabla 7 se muestran los resultados correspondientes de la acidez total, fuerza ácida y la temperatura de los máximos de la desorción de NH_3 para las zeolitas y los catalizadores aglomerados. Se incluye también la información sobre el aglomerante (boehmita y alúmina) para analizar el posible efecto de la contribución a la acidez total del catalizador.

Tabla 7. Acidez total y máximos de desorción de los perfiles de TPD de NH_3 .

Muestra	Acidez total, mmol $\text{NH}_3/\text{g cat.}$	Tipos de acidez	
		Pico T(°C) en TPD	
		1 ^{er} pico	2 ^o pico
ZnZ5	0.305	233	-
CZnZ5	0.201	244	350
S18	0.717	223	380
CS18	0.415	236	345

La acidez total de la zeolita S18 ($0.717 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$) es notablemente superior a la de la zeolita ZnZ5 ($0.305 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$), lo que es acorde con los estudios llevados a cabo en bibliografía sobre la comparación de este tipo de materiales (Epelde, 2013; Pérez-Uriarte, 2016). Además, cabe destacar que la incorporación de Zn disminuye en mayor medida la acidez total de las zeolitas HZSM-5 (Cheng y cols., 2017). Los catalizadores aglomerados muestran una acidez total inferior, pero en este caso la dilución al 50 % de la zeolita, no resulta en una disminución de la acidez total al 50 %. Esto pone de manifiesto la contribución a la acidez total de la matriz compuesta por boehmita ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y α -alúmina (casi inerte), que ha sido cuantificada por Pérez-Uriarte y cols. (2016) mediante TPD de terc-butyl amina (t-BA) ($0.14 \text{ mmol}_{\text{t-BA}} \cdot \text{g}^{-1}$) en el proceso DTO.

En la Figura 17 se muestran los perfiles TPD de NH_3 tanto de las fases activas como de los catalizadores. En estos perfiles el área bajo la curva corresponde a la acidez total, proporcional a la cantidad total de NH_3 desorbido, mientras que los máximos de temperatura de desorción del NH_3 dan información sobre la fuerza ácida de la muestra (fuerza de enlace entre el adsorbato y la superficie), que se corresponde con la mayor o menor facilidad de desorción de NH_3 . Cuanto mayor sea la fuerza de los centros ácidos, más fuertemente se retendrán las moléculas del NH_3 y mayor será la temperatura a la que se produzca la desorción de las mismas. Por otro lado, la aparición de varios máximos de temperatura indica una heterogeneidad de la superficie, por lo que se tendrán centros ácidos de diferente fuerza ácida y naturaleza (Lewis y/o Brönsted).

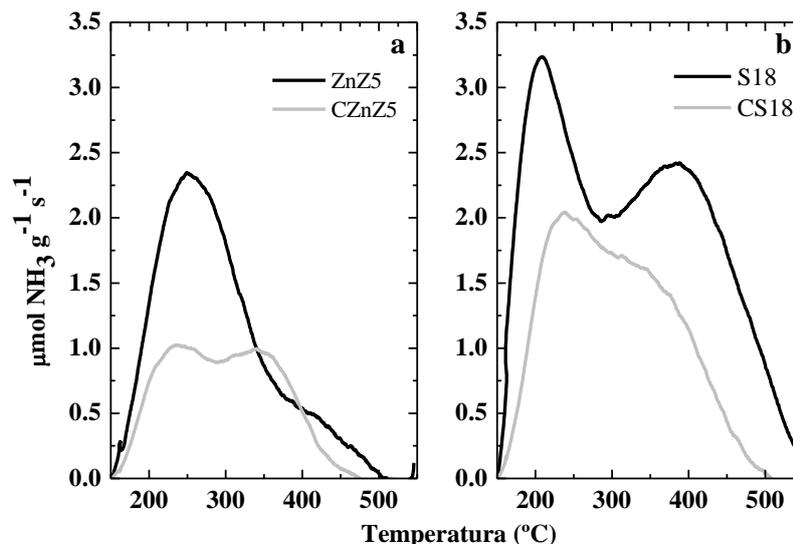


Figura 17. Perfiles TPD de NH_3 para las fases activas y los catalizadores: a) fase activa de la zeolita y ZnZ5 y b) fase activa S18 y CS18.

La zeolita ZnZ5 (Figura 17a) muestra un pico mayoritario a 250 °C, correspondiente a centros de acidez intermedia y un hombro minoritario en torno a 400 °C (centros de mayor fuerza ácida), mientras que la zeolita S18 muestra un pico a baja temperatura (~200 °C) y otro pico a mayor temperatura (~400 °C), correspondiente a centros ácidos débiles y fuertes, respectivamente. Los catalizadores aglomerados con boehmita y alúmina presentan dos picos mayoritarios: a baja temperatura (225-250 °C) y a alta temperatura (350-375 °C). La temperatura de los máximos de desorción de los catalizadores se desplaza hacia la derecha en el caso de los centros débiles y a la izquierda en el caso de los centros fuertemente ácidos, que es indicativo de una distribución de fuerza ácida intermedia debido a la contribución de los centros ácidos de la boehmita tras la aglomeración.

4.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CATALITICO

4.2.1 Índices de reacción y condiciones de operación

Los índices de reacción estudiados han sido: 1) Conversión (X_i); 2) Rendimiento (Y_i), 3) Selectividad (S_i) de los productos o agrupaciones de productos (*lumps*), y, 4) Índice de transferencia de hidrógeno (HT).

1) La conversión de oxigenados (X) se define:

$$X_i = \frac{F_{\text{MeOH},in} - F_{\text{MeOH},out} - F_{\text{DME},out}}{F_{\text{MeOH},in}} \cdot 100 \quad (4)$$

donde ($F_{\text{MeOH},in}$) y ($F_{\text{MeOH},out}$) son los caudales molares de MeOH a la entrada y a la salida del reactor, respectivamente y ($F_{\text{MeOH},out}$) es el caudal molar de DME en la corriente de salida. Estos caudales se calculan referidos a las unidades de C contenidas. En este caso, se ha tomado al DME como reactivo junto con el metanol, puesto que a temperaturas elevadas el metanol se deshidrata a DME (Hosseinejad y cols., 2012).

2) El rendimiento de cada agrupación i de productos (Y_i) se define:

$$Y_i = \frac{F_i}{F_{MeOH,in}} \cdot 100 \quad (5)$$

donde F_i es el caudal molar de producto o agrupación de componentes (lump) i a la salida del reactor, en unidades de C contenidas.

3) La selectividad (S_i) del producto i se ha definido:

$$S_i = \frac{R_i}{X} \cdot 100 \quad (6)$$

4) El índice de transferencia de hidrógeno (HT) se ha definido como la relación entre las selectividades de parafinas ligeras (LP) y olefinas ligeras (LO) (Epelde, 2013):

$$HT = \frac{S_{LP}}{S_{LO}} \quad (7)$$

Este índice sirve para cuantificar la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno, e interesa que el valor de HT sea bajo, lo que indica que hay una mayor selectividad hacia olefinas que hacia parafinas.

Las agrupaciones de productos han sido:

- Compuestos oxigenados, entre los que se encuentran el MeOH y el DME. Estos compuestos son los reactivos de la reacción.
- Gases ligeros (LG), formados por CH_4 y CO_2 , productos minoritarios.
- Olefinas ligeras (LO), formadas por etileno (Et), propileno (Prop) y butenos (But). Principales productos de la reacción y cuya evolución con las diferentes variables del proceso se ha cuantificado por separado.
- Parafinas ligeras (LP), compuestas por etano, propano y butano.
- Alifáticos pesados (HA), que engloba a todos los hidrocarburos alifáticos de más de cinco átomos de carbonos. Entre ellos, el compuesto mayoritario son los C_5 , parafínicos.
- Aromáticos (BTX): benceno, tolueno y xileno.

A modo de ejemplo (Figura 18) se muestra la evolución con el tiempo de la selectividad de las agrupaciones de productos y de la conversión de oxigenados para el catalizador CS18 a bajo tiempo espacial ($W/F=0.6 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$).

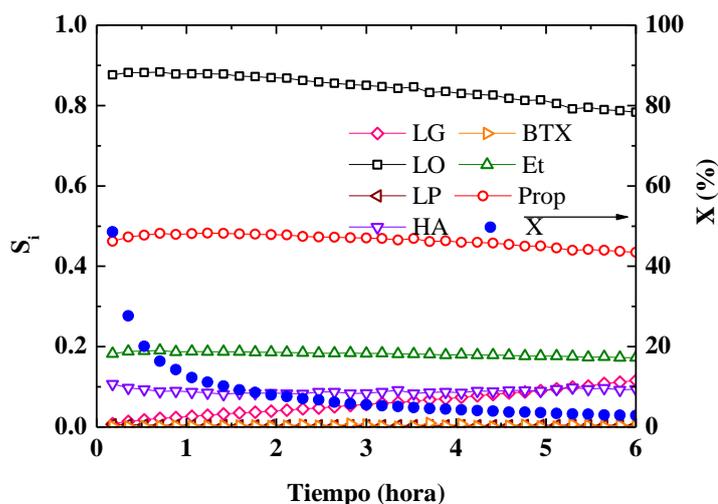


Figura 18. Evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados y de la selectividad de las agrupaciones de productos. Catalizador CS18. Condiciones de operación: 400 °C, $W/F=0.6 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P=1.85 \text{ bar}$.

La evolución con el tiempo de la selectividad de las diferentes agrupaciones definidas debida a la desactivación del catalizador es diferente, lo que justifica la definición de las agrupaciones ya mencionadas. La selectividad de olefinas ligeras (LO) disminuye ligeramente con el tiempo, mientras que la selectividad de los gases ligeros (LG) aumenta. Esta diferente evolución con el tiempo de las selectividades de los productos evidencia el carácter de producto final de los LG y LP en el esquema de reacción, mientras que las olefinas ligeras y los hidrocarburos alifáticos (HA) son productos intermedios. La selectividad de parafinas ligeras y aromáticos BTX es baja en estas condiciones de operación y con este tipo de catalizador.

La comparación de los catalizadores se ha llevado a cabo en las siguientes condiciones de operación: presión, 1.85 bar; alimentación, $0.0675 \text{ ml min}^{-1}$ de metanol diluido en He (85% en volumen); 400 °C; masa de catalizador, hasta 60 mg; tiempo espacial, hasta 6 g h mol^{-1} ; tiempo de reacción, 6 h. Cabe mencionar que el tiempo espacial que se ha tomado para la realización de las reacciones es de $0.6 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. No obstante, en las reacciones de mezcla de catalizadores se ha tenido un tiempo espacial total de $1.2 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ aportando cada catalizador un tiempo espacial de $0.6 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. Debido a ello, se han realizado dos reacciones adicionales de los catalizadores individuales a $1.2 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ para ver cómo influye este aumento del tiempo espacial.

4.2.2 Estudio del comportamiento catalítico de los catalizadores individuales

En la Figura 19 se muestran los resultados a tiempo cero de la conversión de oxigenados y de las selectividades de los *lumps*, correspondientes a los catalizadores individuales (CS18 y CZnZ5) a $W/F=0.60 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ (gráfica a) y $W/F=1.2 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ (gráfica b).

La conversión de oxigenados obtenida con el catalizador CS18 es superior a la obtenida con el catalizador CZnZ5 para ambos tiempos espaciales, debido a la mayor acidez total y fuerza ácida del SAPO-18 (Tabla 7). Es de destacar la severidad de la selectividad de forma del catalizador CS18 (estructura AEI) en comparación con el catalizador CZnZ5 (estructura MFI), como consecuencia del mayor impedimento estérico, lo que inhibe en gran medida la

producción de BTX y de hidrocarburos alifáticos con más de 6 átomos de carbono, ya que las reacciones de transferencia de hidrógeno, ciclación, aromatización, isomerización y alquilación se ven desfavorecidas. Además, estos compuestos se quedan retenidos dentro de las cavidades de la estructura porosa puesto que su tamaño es superior al diámetro del poro.

También es notable una menor formación de parafinas ligeras (LP) con el catalizador CS18. Esto es debido a que el menor tamaño de poro inhibe las reacciones de transferencia de hidrógeno de las olefinas. Por lo tanto, debido a las restricciones para la formación de productos secundarios sobre el catalizador CS18, la selectividad de olefinas ligeras es notablemente superior a la obtenida con el catalizador CZnZ5, obteniéndose una selectividad de olefinas ligeras (LO) de 87.67% y 86.26% para el CS18 y de 56.29% y 38.03% para el CS18 y de 56.29% y 38.03% para el CZnZ5 a W/F de 0.6 y 1.2 $\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. En ambos catalizadores la olefina mayoritaria es el propileno con selectividades de 46.20 % y 44.96 % para el catalizador CS18 y de 27.31 % y 14.26% para el CZnZ5 a W/F de 0.6 y 1.2 $\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

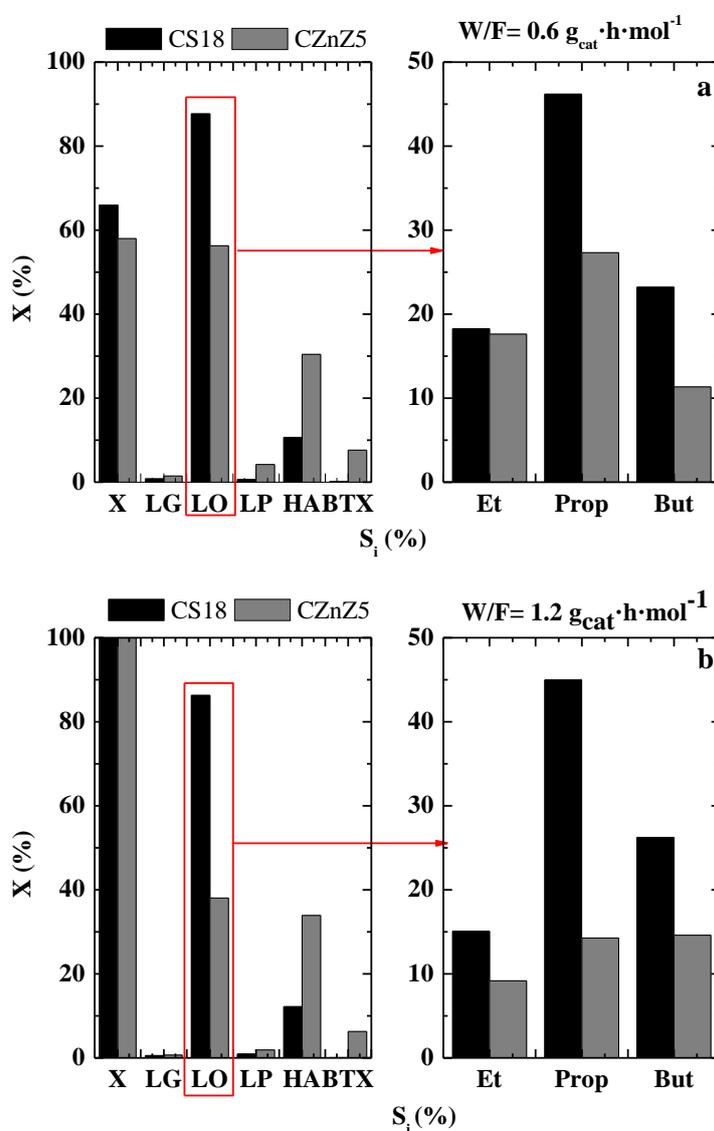


Figura 19. Resultados obtenidos a tiempo cero de conversión de oxigenados y selectividades de los diferentes *lumps*, incluyendo las selectividades de cada olefina individual para los dos catalizadores a W/F=0.6 $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ (a) y W/F=1.2 $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ (b). Condiciones de reacción: 400 °C, P= 1.85 bar.

Como se puede ver en las Figuras 19a y 19b, el tiempo espacial juega un papel importante tanto en la selectividad hacia olefinas ligeras y resto de productos, como en la conversión. Para ambos catalizadores, un aumento del tiempo espacial provoca un aumento de la conversión, llegando a una conversión ~100%, próxima al régimen termodinámico. Por otro lado, al aumentar el tiempo espacial se favorecen las reacciones de formación de los productos que deben ser considerados finales en el esquema de reacción, disminuyendo la selectividad de propileno, producto intermedio. Sin embargo, este efecto no es muy pronunciado para el intervalo de tiempo espacial establecido en los ensayos. Destaca la elevada selectividad de HA obtenida con ambos catalizadores, compuesta principalmente por olefinas C₅, y que tiene un interés aceptable puesto que puede ser recirculada y co-alimentada para aumentar el rendimiento a olefinas ligeras (Epelde, 2013; Pérez-Uriarte y cols., 2016) o tratarse como una corriente destinada a la producción de combustibles mediante oligomerización (Nicholas, 2017).

En la Figura 20 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión (gráfica a), de la selectividad de las olefinas ligeras (gráfica b) y de los diferentes *lumps* de productos (gráfica c), para ambos catalizadores a un tiempo espacial bajo ($W/F= 0.6 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$). El catalizador CS18 tiene una rápida desactivación con una disminución de la conversión del 15.96 % tras 6 h de reacción, debido a la mayor acidez total del catalizador y a la mayor fracción de centros Brönsted, más activos en las reacciones de condensación del coque (Pérez-Uriarte, 2015), siendo esto un indicativo de que las reacciones involucradas en la aromatización se favorecen con este catalizador. Además, los compuestos BTX son intermediarios en el ciclo aromático lo que provoca que polimericen, aumentando su tamaño. Esta acumulación dentro de las cavidades, impide la entrada de metanol en el catalizador con la consecuente desactivación del catalizador. Por otro lado, el catalizador CZnZ5 muestra un comportamiento más estable con una disminución de la conversión del 0.25% tras 6 h de reacción. Los contenidos de coque para $W/F=0.6 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, resumidos y discutidos en el Apartado 4.3, son los siguientes en $(\text{mg}_{\text{coque}}) (\text{g}_{\text{catalizador}})^{-1}$: CS18 (103) y CZnZ5 (21.9). La menor desactivación del catalizador de zeolita HZSM-5 es consecuencia, por un lado, de su menor acidez y por otro, de la dificultad del bloqueo de los microporos, por la ausencia de cavidades en las intersecciones de los canales cristalinos, cuya estructura tridimensional favorece el flujo de los precursores del coque hacia el exterior de los cristales de la zeolita (Epelde y cols., 2014).

La selectividad de olefinas ligeras (Figura 20b) disminuye con el tiempo para el catalizador CS18, poniendo de manifiesto el papel de estas de compuestos intermedios en el mecanismo de reacción, mientras que debido a la menor desactivación del catalizador CZnZ5 su comportamiento es estable durante las 6 h de reacción. Destaca también un ligero aumento de la selectividad de etileno a medida que se desactiva el catalizador. En la Figura 20c se observa que la selectividad de los productos secundarios es constante durante todo el periodo de reacción, menos el *lump* de gases ligeros (LG) que en el caso del catalizador CS18 aumenta considerablemente con el tiempo, debido por un lado a la desactivación del catalizador y por otro a la combustión del metano.

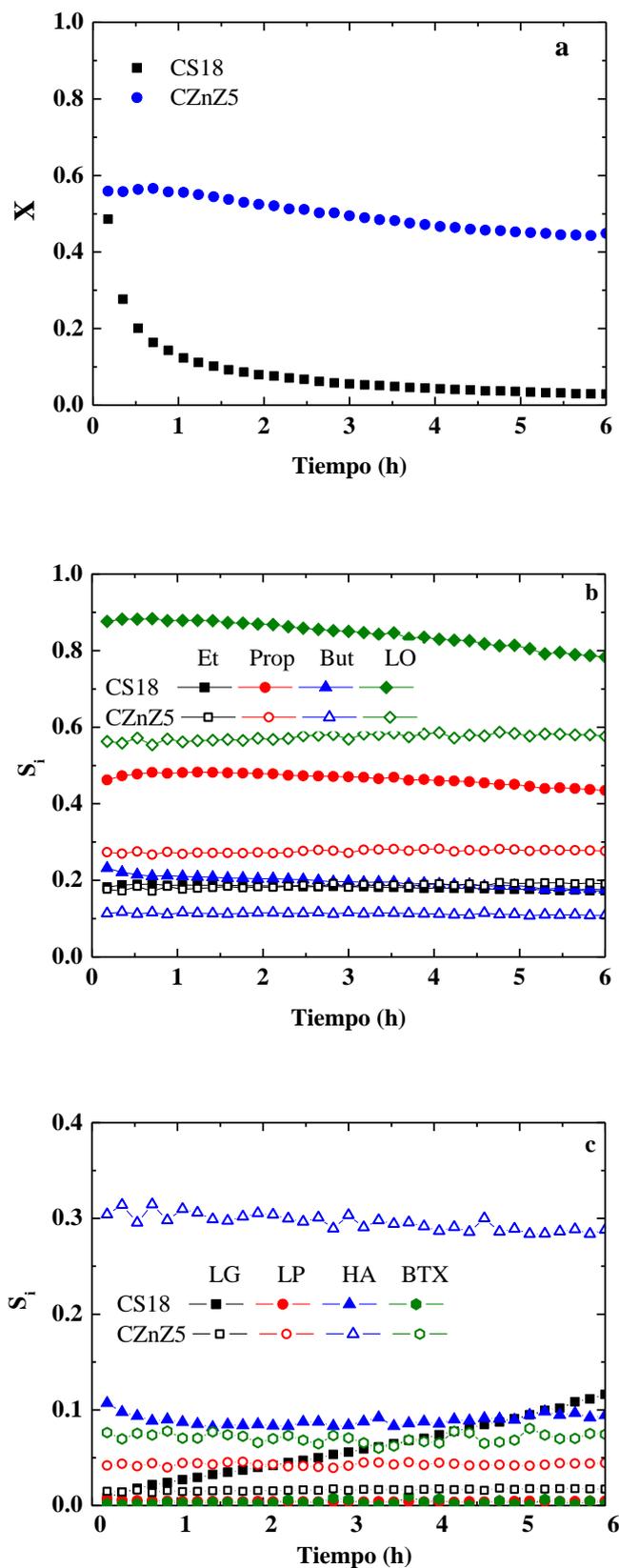


Figura 20. Evolución con el tiempo de la conversión (a), de la selectividad de las olefinas ligeras (b) y de la selectividad de los productos secundarios (c) para los catalizadores estudiados. Condiciones de reacción: 400 °C, $W/F= 0.6 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $P=1.85 \text{ bar}$.

En la Figura 21 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión y de la selectividad de olefinas ligeras (gráfica a), de la selectividad de las olefinas ligeras individuales (gráfica b) y de los diferentes *lumps* de productos (gráfica c), para ambos catalizadores a un tiempo espacial alto ($W/F= 1.2 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$).

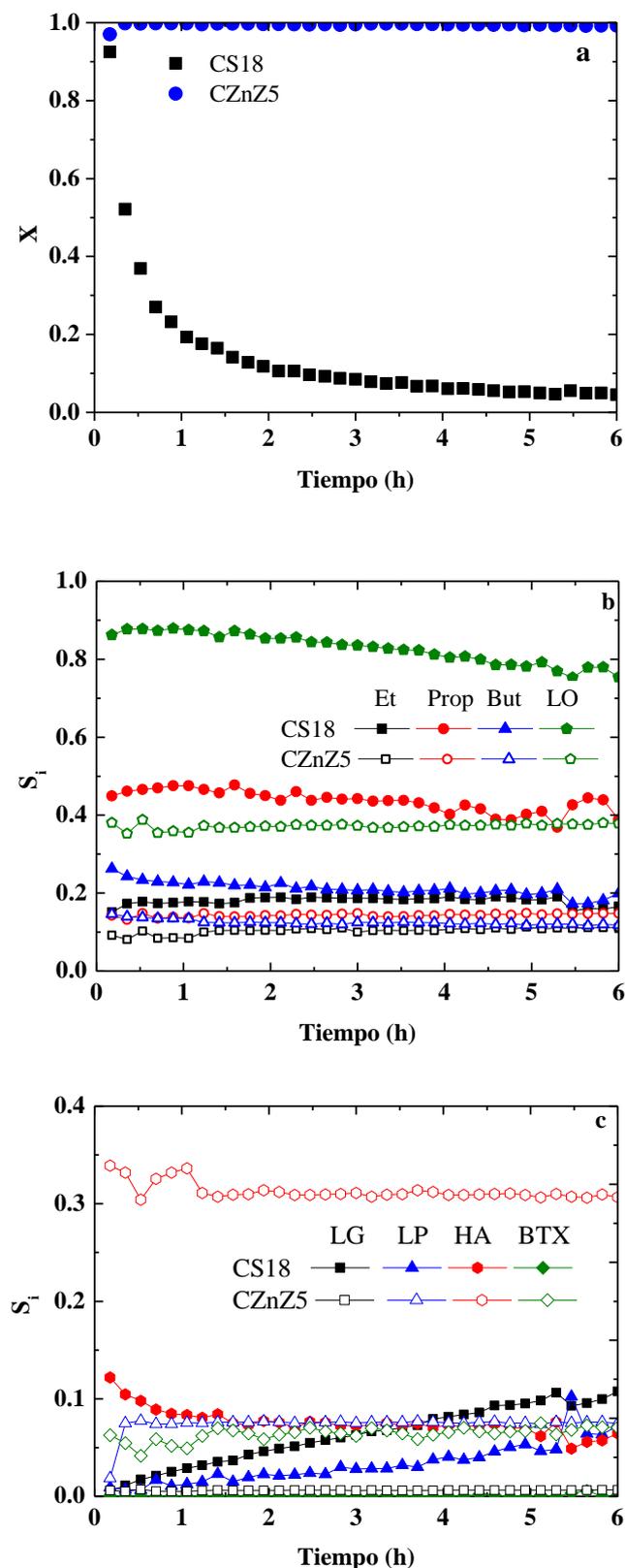


Figura 21. Evolución con el tiempo de la conversión (a), de la selectividad de las olefinas ligeras (b) y de la selectividad de los productos (c) para los dos catalizadores. Condiciones de reacción: $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $W/F= 1.2 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $P=1.85 \text{ bar}$.

En la Figura 21a se puede observar que el catalizador CZnZ5 tiene una conversión completa y constante durante toda la reacción, mientras que el CS18 se desactiva rápidamente, con una disminución de la conversión del 19.54 % tras 6 h de reacción, superior a la observada a bajo tiempo espacial.

El comportamiento de los diferentes *lumps* con el tiempo es análogo al obtenido a bajo tiempo espacial. Destaca la mayor selectividad hacia el *lump* de HA que se alcanza con el catalizador CZnZ5, debido a que a mayor tiempo espacial, existe una mayor disponibilidad de centros activos para las reacciones de interconversión de olefinas con metanol (metilación) o sin metanol (oligomerización).

4.2.3 Comparativa de la configuración del lecho catalítico y estudio de las posibles sinergias entre CS18 y CZnZ5

Con el fin de evaluar el efecto de las posibles sinergias entre ambos tipos de zeolitas SAPO-18 (estructura AEI) y zeolita HZSM-5 (MFI) modificada con Zn, se han propuesto tres configuraciones de lecho catalítico diferentes, todas operando bajo las mismas condiciones y con una relación másica de 1/1. La disposición de los lechos se explica más en detalle en el Apartado 3.3.2 y es la siguiente: A) dos lechos catalíticos constituidos por CS18 (lecho superior) y CZnZ5 (lecho inferior) separados mediante lana de vidrio; B) mezcla física de ambos catalizadores en un único lecho catalítico, y C) dos lechos catalíticos constituidos por CZnZ5 (lecho superior) y CS18 (lecho inferior) separados mediante lana de vidrio.

En la Figura 22 se muestran los resultados a tiempo cero de la conversión de oxigenados y la selectividad de olefinas ligeras (incluyendo la selectividad de cada olefina individual) y las selectividades de resto de productos.

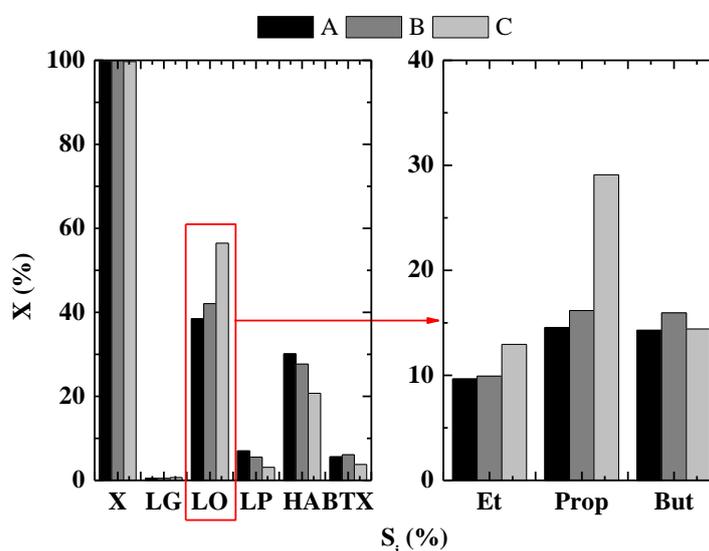


Figura 22. Efecto de la configuración del lecho catalítico sobre la conversión y selectividades de productos a tiempo cero. A) dos lechos: CS18 (lecho superior) y CZnZ5 (lecho inferior); B) mezcla física de ambos catalizadores en un único lecho, y C) dos lechos: CZnZ5 (lecho superior) y CS18 (lecho inferior). Condiciones: 400°C, P=1.85 bar, W/F= 1.2 gcat·h·mol⁻¹.

En la Figura 22 se puede observar que a tiempo cero la conversión es completa en los tres lechos, independientemente de la disposición. La selectividad de olefinas ligeras (LO) es ligeramente superior para la configuración C, siguiendo el siguiente orden decreciente atendiendo a la configuración del lecho: C (56.48 %) > B (42.06 %) y A (38.50 %).

La selectividad de propileno es notablemente superior para la configuración C alcanzándose una selectividad del 29.10%. También se observa una disminución de la selectividad en los *lumps* de HA, LP y aromáticos BTX para esta configuración. La configuración por mezcla física (configuración B) muestra un comportamiento intermedio entre la configuración A y C, si bien parece entreverse que las mejores sinergias en cuanto a favorecer la selectividad de olefinas se obtienen con la disposición C, es decir, ubicar el catalizador CZnZ5 en el lecho superior y el catalizador SAPO-18 en el lecho inferior.

En la Figura 23 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión (gráfica a), de la selectividad de las diferentes olefinas (gráfica b) y de los *lumps* de productos secundarios (gráfica c), para las tres configuraciones.

La evolución con el tiempo de la conversión (Figura 23a) para las distintas configuraciones del lecho muestra un comportamiento diferente. Inicialmente la conversión es completa, pero la disminución de la conversión tras 6 h de reacción sigue el siguiente orden decreciente: C (45.74 %) > B (42.25 %) > A (29.91 %). Nuevamente, la disposición B (mezcla física de ambos catalizadores) presenta un comportamiento intermedio entre las otras dos configuraciones.

La selectividad de olefinas ligeras (Figura 23b) disminuye ligeramente para la configuración C, mientras que aumenta ligeramente en el caso de las configuraciones A y B. En cualquiera de los casos se alcanza una selectividad de etileno (~15 %), propileno (~25 %) y butenos (~11 %) similar tras 6 h de reacción, siendo ligeramente superior en el caso de la configuración C.

En la Figura 23c se puede observar un comportamiento similar para los diferentes *lumps* de productos, excepto para el *lump* de HA, cuya selectividad aumenta para la configuración C, mientras que disminuye ligeramente para las configuraciones A y B.

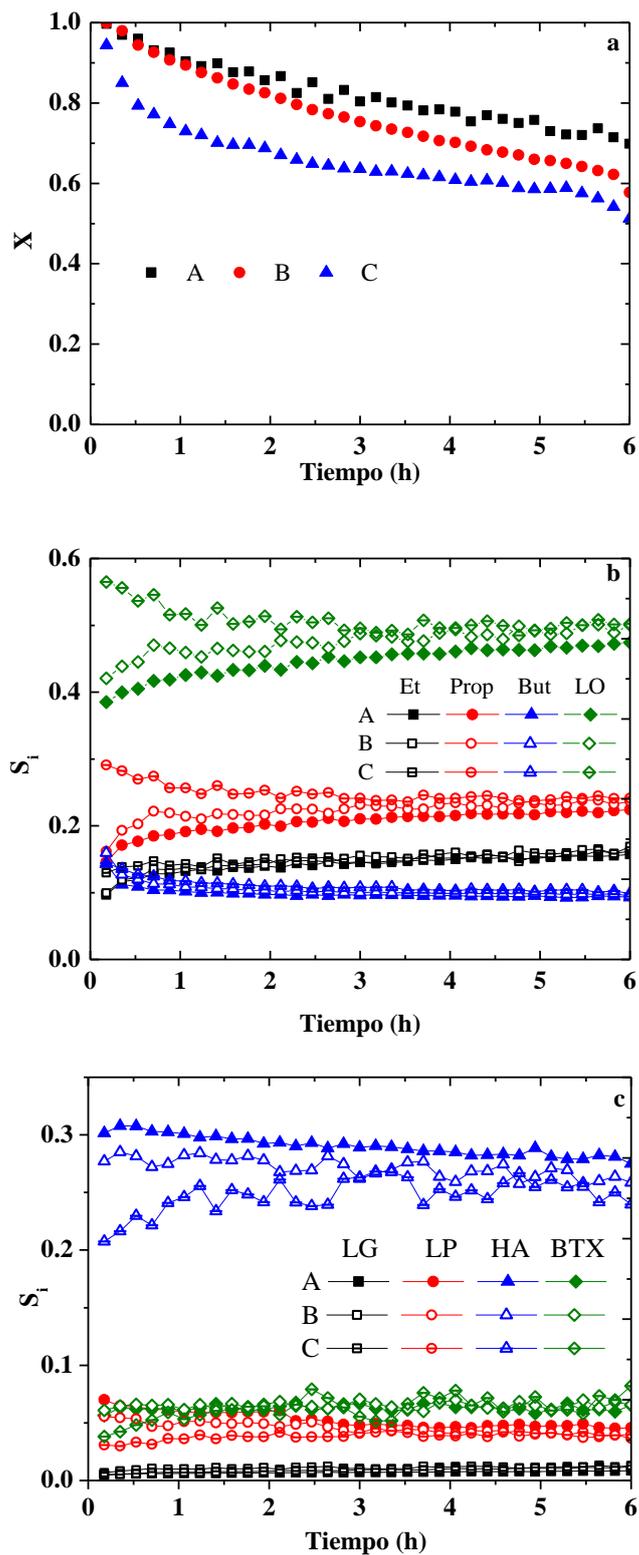


Figura 23. Evolución con el tiempo de la conversión (a), de la selectividad de las olefinas ligeras (b) y de la selectividad de los productos secundarios (c) para las diferentes configuraciones: A) dos lechos: CS18 (lecho superior) y CZnZ5 (lecho inferior); B) mezcla física de ambos catalizadores en un único lecho, y C) dos lechos: CZnZ5 (lecho superior) y CS18 (lecho inferior). Condiciones: 400°C, $P=1.85$ bar, $W/F=1.2$ $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Con objeto de analizar las sinergias entre los catalizadores de referencia y los lechos estratificados, en la Figura 24 se muestra la comparación de la evolución con el tiempo de la conversión (gráficas a y b), selectividad de las olefinas ligeras (LO) (gráficas c y d) y selectividad de propileno (gráficas e y f) de los catalizadores individuales y de su disposición en la configuración del lecho catalítico C, para los dos tiempos espaciales estudiados.

A efectos de comparación se han calculado la conversión y selectividad (LO y propileno) teóricas con el objeto de explicar las posibles sinergias que pudiese haber. En el caso de bajos tiempos espaciales (figuras de la izquierda), las curvas en gris se han calculado como la suma de los índices de reacción de ambos catalizadores y en el caso de alto tiempo espacial (figuras de la derecha), se ha calculado como el promedio del correspondiente índice de reacción.

Como se ha explicado, las curvas grises representan lo que teóricamente se debería esperar al utilizar ambos catalizadores, trabajando al mismo tiempo espacial. Sin embargo, se observa que los resultados experimentales obtenidos tras realizar las reacciones son superiores (están por encima de esta curva gris), lo que indica que existe una sinergia y que es diferente para cada una de las combinaciones realizadas.

Cuando los lechos está estratificados (configuración A o C), la sinergia que se produce puede deberse a la composición de reactantes que procesa el lecho inferior. En cualquier caso, el lecho inferior procesa toda la corriente proveniente del primer lecho compuesta por una mezcla de: metanol, DME, agua y productos de reacción del primer lecho. Por lo tanto, la sinergia puede deberse a:

- ♦ Una mayor presencia de DME, que es más reactivo que el metanol, lo que provoca que en el primer lecho se produce la deshidratación de metanol de manera significativa.
- ♦ La presencia del agua que se genera en el primer lecho, tanto por la reacción de deshidratación de metanol como por las reacciones del mecanismo, varía según el catalizador empleado. En el caso del CZnZ5, esta presencia del agua disminuye la conversión a oxigenados, mientras que el CS18, la aumenta. En ambos casos, la presencia del agua atenúa la desactivación porque ayuda a eliminar los precursores del coque que se forman y porque ralentiza muchas reacciones que conducen a la formación de coque debido a la competencia de adsorción entre moléculas de agua y productos, lo que disminuye la disponibilidad de centros activos del catalizador.
- ♦ La presencia de olefinas, sobre todo en el caso del lecho A, que son reactivas y pueden convertirse conjuntamente con el metanol/DME a otros productos de reacción.

Hay una diferencia importante entre las configuraciones A y C, siendo la C menos sinérgica. Esto puede deberse a que la corriente de productos que sale del primer lecho (CZnZ5) está compuesta por olefinas, BTX y HA. Esta corriente entra al lecho inferior (CS18) donde se oligomerizan/craquean/desalquilan siguiendo el mecanismo. Esto provoca una aceleración de la desactivación como consecuencia del bloqueo de los canales del catalizador.

Por el contrario, en el lecho B como es una mezcla física de ambos catalizadores con partículas igualmente dispersas en todo el lecho, se genera una combinación de reactantes y productos que tiene un efecto singular en cada partícula del catalizador. El aumento de la cantidad de agua, DME y olefinas favorece la conversión para el catalizador CS18 y ralentiza la formación de coque en ambos catalizadores.

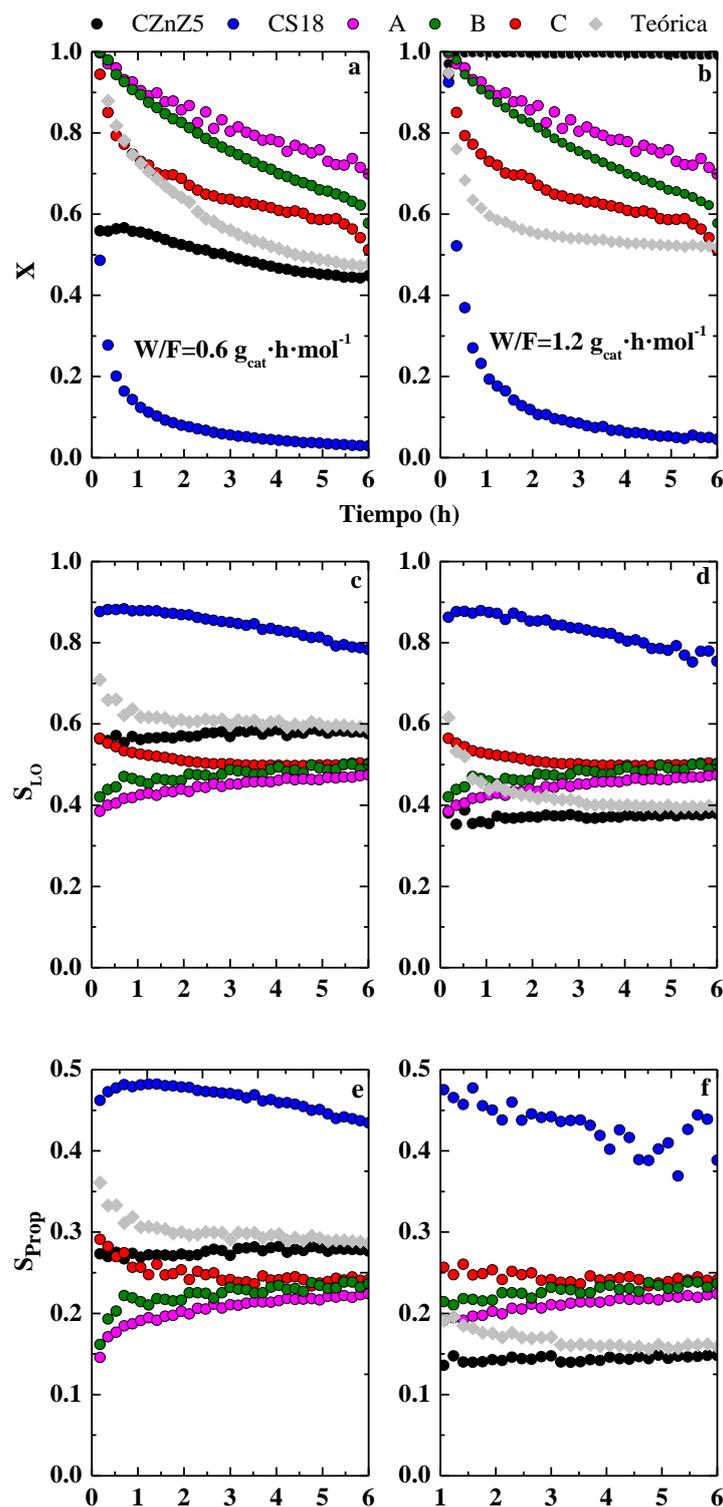


Figura 24. Comparativa de la evolución con el tiempo de la conversión (a y b), de la selectividad del *lump* de LO (c y d) y de la selectividad del propileno (e y f) a $W/F=0.6$ y $1.2 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ de los catalizadores de referencia CS18 y CZnZ5 a bajo tiempo espacial (izquierda) y alto tiempo espacial (derecha) y de las distintas configuraciones de lechos catalíticos (A, B y C).

En el caso de la conversión (Figuras 24 a y b) la sinergia existente es apreciable y diferente para cada lecho. La conversión del lecho estratificado C presenta un comportamiento intermedio entre los catalizadores de referencia cuando se trabaja a alto tiempo espacial. En los tres lechos, se obtiene una conversión completa al inicio de la reacción, pero la evolución con el tiempo es diferente para cada uno de los lechos como consecuencia de la disposición de los catalizadores en el lecho, como ya se ha comentado anteriormente.

En el caso de la selectividad hacia olefinas ligeras (Figuras 24 c y d) y en la selectividad hacia propileno (Figuras 24 e y f) no se observa mucha sinergia. En el lecho estratificado C se puede apreciar una cantidad considerable de olefinas puesto que el lecho inferior se encuentra el CS18, que debido a su selectividad de forma, da mayoritariamente olefina. Por el contrario en la disposición A, en el lecho inferior se encuentra el CZnZ5 que transforma las olefinas ligeras que salen del primer lecho en compuestos más pesados mediante las reacciones del mecanismo.

En la Figura 25 se muestra la correlación entre el rendimiento y la conversión de los diferentes *lumps* de productos para tanto los catalizadores de referencia a los dos tiempos espaciales como para los lechos estratificados. Estas gráficas aportan información sobre los posibles mecanismos o rutas de reacción que puedan estar favoreciéndose en relación con la formación de etileno, propileno y butenos.

En la Figura 25c se puede apreciar que la formación de etileno es un poco independiente del catalizador utilizado y más dependiente del nivel de conversión. La formación de propileno y butenos (Figura 25 d y e) parecen tener una dependencia del tipo de catalizador utilizado en la reacción. En el catalizador CZnZ5 y los lechos en los que participa, se favorecen las reacciones que involucran la conversión de propileno y butenos, que son compuestos más reactivos que el etileno, para formar C_{5+} y BTX. Lo que explicaría el aumento de estos compuestos al aumentar el tiempo espacial.

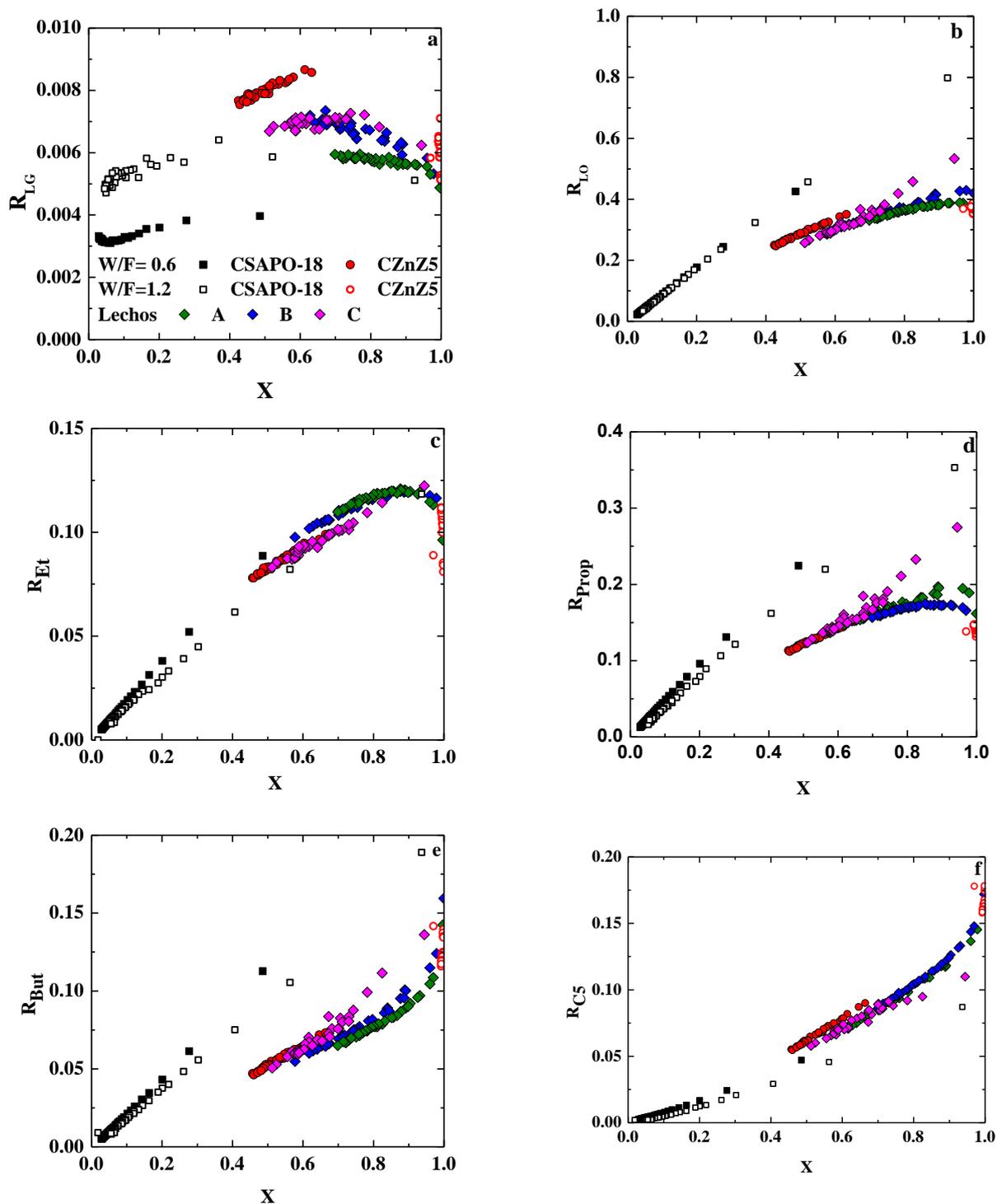


Figura 25. Correlación entre el rendimiento y la conversión para tanto los catalizadores de referencia a los dos tiempo espaciales ($W/F=0.6$ y $1.2 \text{ gcat}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$) y para los tres lechos catalíticos (A, B y C) para los diferentes *lumps* de productos: LG(a), LO (b), etileno (c), propileno (d), butenos (e), C5 (f) y BTX (g).

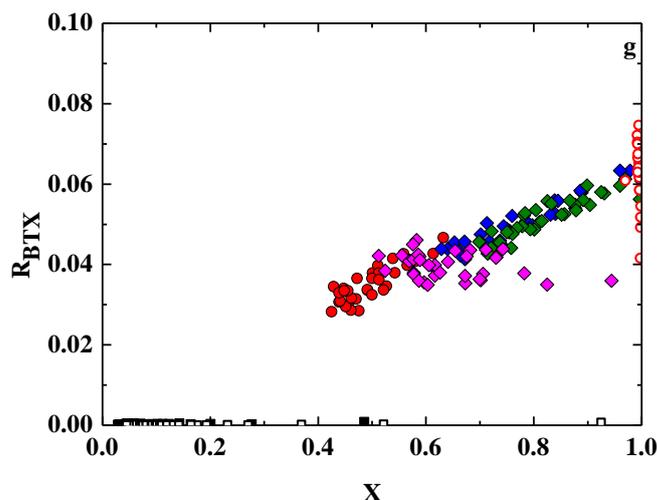


Figura 25. Continuación.

En la Figura 26 se muestra la correlación entre el índice de transferencia de hidrógeno y la conversión tanto para los catalizadores de referencia a los dos tiempos espaciales (gráfico a) como para los lechos de catalizadores (gráfico b). La transferencia de hidrógeno tiene una relación directa con la conversión. Un aumento de la conversión, provoca un aumento en la transferencia de hidrógeno y viceversa (Figura 26).

En el caso de las configuraciones de los lechos catalíticos, el índice de transferencia de hidrógeno (Figura 26b) es similar para los tres casos poniendo de manifiesto que la disposición de los lechos no influye en la mayor o menor transferencia que pudiese haber. Aunque se debe destacar que es el lecho A el que presenta un mayor índice de HT para conversiones elevadas.

Por otro lado, la evolución de HT con la conversión para los catalizadores de referencia (Figura 26a) se puede apreciar que el comportamiento de a mayor conversión mayor HT se cumple para el caso de la CZnZ5, pero no para el CS18. Es decir, sí que se da la deshidrogenación de hidrocarburos a través de la reacción de transferencia de hidrógeno pero los compuestos deshidrogenados rápidamente se ciclan y desalquilan para dar compuestos aromáticos de diverso tipo como consecuencia del mecanismo de reacción. Además, las reacciones de transferencia de hidrógeno se ven limitadas debido a la severa selectividad de forma del CS18 lo que provoca la limitación de formación de parafinas y BTX como productos secundarios y da una elevada selectividad de olefinas.

Por otro lado, el mayor tiempo de contacto con el catalizador que supone el aumento del tiempo espacial favorece las reacciones de transferencia de hidrógeno y aromatización, porque al ser reacciones bimoleculares se ven altamente influenciadas por el tiempo de contacto. Eso explica el aumento observado en la agrupación de BTX y de parafinas (mecanismos explicados en el Apartado 1.3.1 (Epelde, 2013).

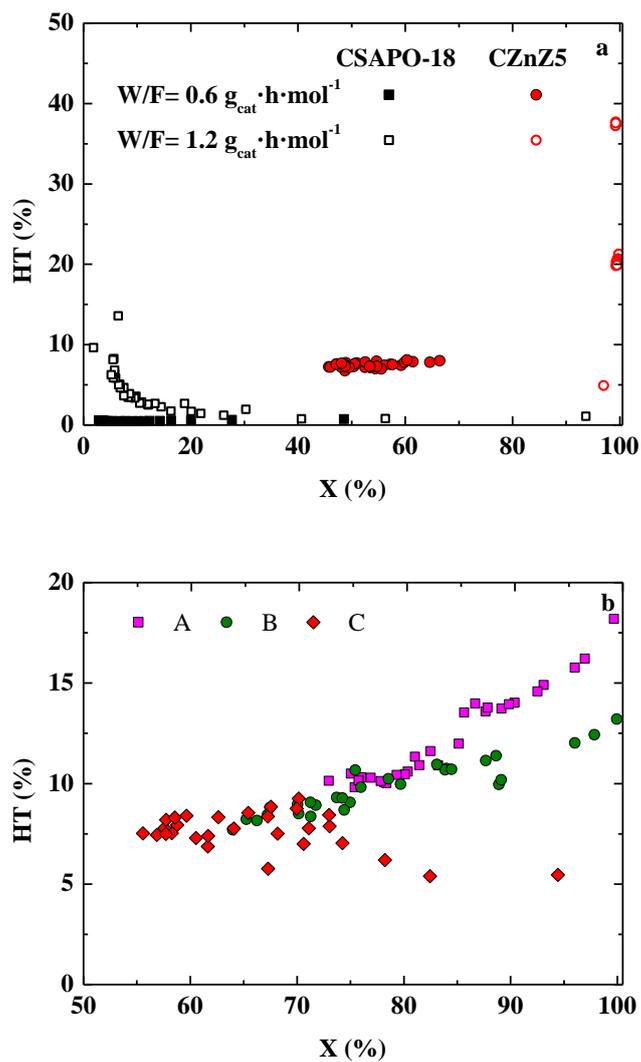


Figura 26. Correlación entre el índice de transferencia de hidrógeno y la conversión para los catalizadores de referencia (a) y para los lechos catalíticos (b). Condiciones de reacción: 400 °C, t=6 h y P=1.85 bar

4.3 DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.3.1 Contenido de coque (TPD-TPO)

En la Tabla 8 se recogen la cantidad de especies carbonosas (coque) retenidas en los catalizadores desactivados que son desorbidas mediante desorción a temperatura programada con N₂ (coque blando o especies TPD) o quemadas mediante oxidación a temperatura programada (coque duro o especies TPO), siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 3.2.4.1. El coque blando está relacionado con compuestos intermedios de la reacción o con los precursores del coque mientras que el coque duro, corresponde al coque retenido en el catalizador que no se desorbe, y por tanto, que contribuye a la desactivación del catalizador. (Ibáñez y cols., 2017). Se indican también los máximos de temperatura donde se identifican ambos tipos de coque. En el Anexo C se recogen los perfiles de TPD-TPO obtenidos para los catalizadores de referencia y para las configuraciones de lechos.

Tabla 8. Contenido total y distribución de los tipos de coque determinados por análisis TPD-TPO en los catalizadores desactivados.

Muestra	Coque total, mg coque g _{cat} ⁻¹	Coque blando (TPD)		Coque duro (TPO)	
		Distribución (%)	Temperatura (°C)	Distribución (%)	Temperatura (°C)
W/F= 0.6 g _{cat} ·h·mol ⁻¹					
CS18	103	23	516	77	543
CZnZ5	21.9	66	477	34	543
W/F= 1.2 g _{cat} ·h·mol ⁻¹					
CS18	98.9	23	526	77	543
CZnZ5	21.8	58	547	42	546
LECHOS CATALÍTICOS					
A	55.0	33	516	67	543
B	55.4	34	506	66	543
C	58.0	32	516	68	543

El catalizador CS18 muestra contenidos de coque notablemente superiores a los depositados en el catalizador CZnZ5, debido a la mayor acidez del mismo y el nivel de desactivación observado en los resultados mostrados en el Apartado 4.1.3. En cuanto al tipo de coque, el catalizador CS18 presenta un mayor porcentaje de coque duro (77 % para ambos tiempos espaciales) debido a que las especies retenidas dentro de la estructura cristalina son compuestos poliaromáticos que se han generado como consecuencia de las reacciones de aromatización del mecanismo de reacción. Además, este coque no es fácilmente eliminable debido a su ubicación dentro de los microporos del catalizador, por lo que se necesita una oxidación con aire para poder ser eliminado (Chen y cols., 2014). Por el contrario, en el catalizador CZnZ5 existe un mayor porcentaje de coque blando (66 y 58 % para W/F=0.6 y 1.2 g_{cat}·h·mol⁻¹, respectivamente) debido a la estructura de este catalizador que permite la difusión al exterior de los compuestos aromáticos que se forman durante la reacción. Estos precursores del coque se encuentran en los meso- y macroporos del catalizador por lo que son menos condensables hacia estructura aromáticas y son fácilmente eliminables con una desorción.

En el caso de las distintas configuraciones de los lechos catalíticos, muestran un contenido de coque similar excepto el lecho C que tiene un contenido de coque ligeramente superior,

debido a la mayor desactivación observada. No obstante la distribución porcentual tanto del coque duro como del coque blando es similar en los tres casos. Resulta interesante la sinergia establecida al utilizar ambos catalizadores (indiferentemente de la disposición) que conlleva a una disminución del contenido de coque total ($\sim 55 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) y a una menor formación del coque duro ($\sim 68\%$), mostrando un comportamiento intermedio al mostrado por los catalizadores de manera individual.

4.3.2 Extracción del coque soluble

En la Figura 28 se muestran los resultados obtenidos tras la realización de la extracción con diclorometano. Los compuestos obtenidos son aquellos solubles en dicho ácido y que han quedado retenidos en el catalizador. Los cromatogramas obtenidos en esta técnica se recogen en el Anexo D, no obstante en la Figura 27 se muestra un cromatograma de ejemplo con los compuestos identificados para el catalizador CS18 a un tiempo espacial $0.6 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$.

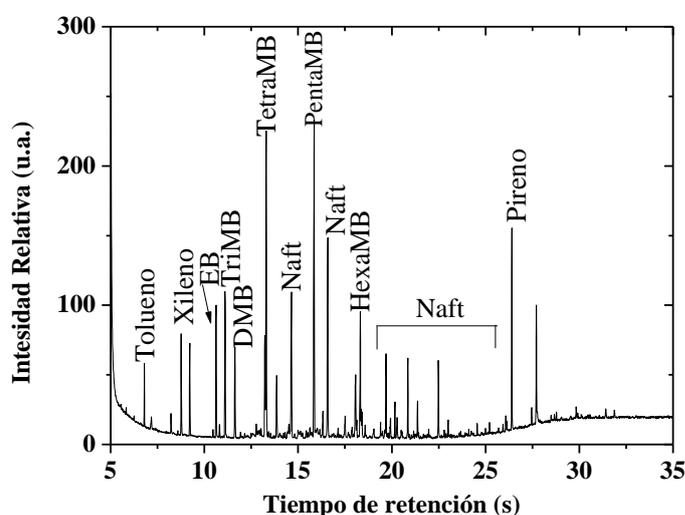


Figura 27. Identificación de los compuestos presentes en el coque soluble presente en la muestra de catalizador CS18. Condiciones de reacción: $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $W/F=0.6 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Estas gráficas proporcionan información sobre los compuestos que quedan retenidos en el sistema de microporos de los catalizadores tras 6 h de reacción. Se sabe que el proceso MTO es de naturaleza aromática y que su composición varía según su localización. Dentro de los microporos se forman compuestos que tienen un anillo aromático para las zeolitas con estructura MFI y hasta de cuatro anillos (pireno) en las estructuras de los catalizadores SAPOs. En la superficie externa al sistema de microporos, meso- o macroporos, se forman estructuras poliaromáticas más desarrolladas. Normalmente, las especies aromáticas con pocos anillos son solubles en diclorometano y mediante el método de extracción, se recuperan y es posible identificarlas. La formación de polimetil bencenos dentro de la red cristalina tiene una influencia directa sobre la distribución de productos olefínicos. La formación de tetra-, penta- y hexametil benceno favorece la generación de propileno pero tanto la formación del xileno como del trimetil benceno conduce a la producción predominantemente de etileno. Esto indica que la distribución de productos está influenciada directamente por el número de grupos metileno en los polimetil bencenos confinados.

Los resultados obtenidos (Figura 28) muestran que las especies retenidas en el catalizador CZnZ5 son principalmente tetra-, penta- y hexametil benceno, mientras que en el catalizador

CS18 las especies son más diversas y varían entre el tolueno y el pireno. Además, se puede observar que el tiempo espacial no parece tener una influencia sobre la naturaleza de las especies retenidas.

En el caso del CZnZ5, el impedimento estérico de los poros de la estructura MFI sólo permite alojar especies aromáticas de un anillo, pero permite que se difundan las especies BTX hacia el exterior del catalizador. Por el contrario, en el caso del CS18, las cavidades de su estructura permiten alojar moléculas con uno o más anillos aromáticos (hasta cuatro), pero al tener un diámetro de poro menor que los compuestos que se forman, impiden que éstos se difundan hacia el exterior y quedan retenidos dentro de la estructura. Esto explica la amplia variedad de especies extraídas en este catalizador.

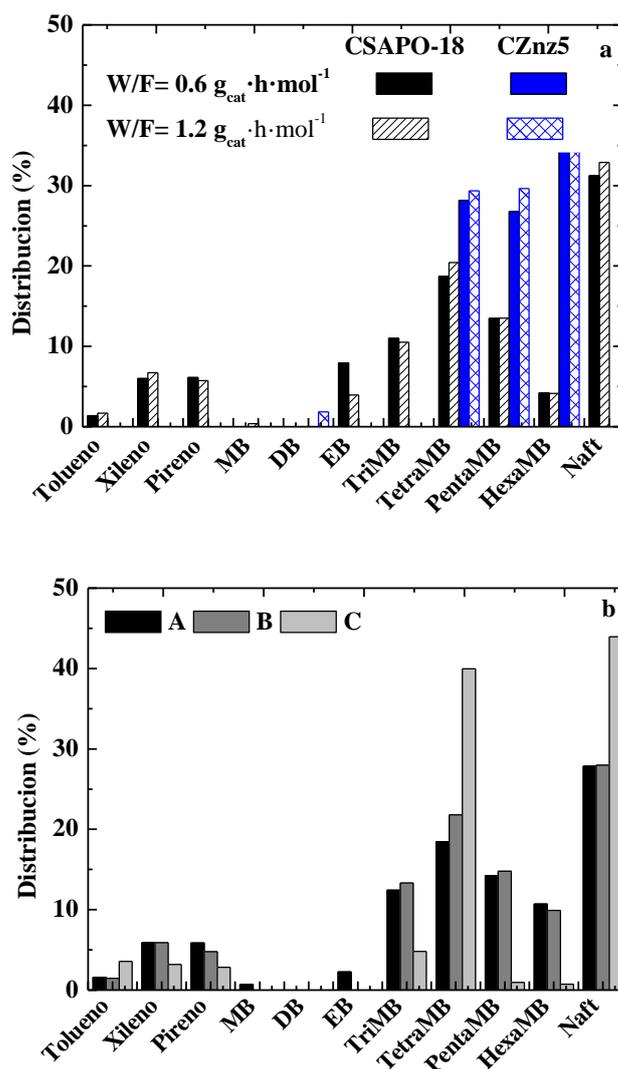


Figura 28. Compuestos tras la extracción del coque soluble para los dos catalizadores de referencia a los dos tiempos espaciales (a) y para los lechos catalíticos (b).

En el caso de los lechos estratificados (Figura 28b) presentan una mezcla de especies retenidas en función de los catalizadores individuales, siendo mayoritarios en el caso de la disposición C. Esto se debe a la disposición del catalizador CS18 en el lecho inferior, como consecuencia de su severa selectividad de forma, tal como se ha comentado anteriormente.

La mayor parte de las reacciones del proceso ocurren dentro del sistema de microporos del catalizador y las especies que se encuentran retenidas dentro de este sistema, participan en la reacción como especies activas según el mecanismo del pool de hidrocarburos.

De acuerdo con el mecanismo del pool de hidrocarburos, las especies aromáticas participan en las reacciones de alquilación y desalquilación dando olefinas, principalmente etileno y propileno. Según estudios realizados por Olsbye y cols. (2015), el proceso es más selectivo a etileno cuando se encuentran especies aromáticas poco metiladas y más selectivo a propileno cuando las especies aromáticas son más alquiladas. Asimismo, los naftalenos alquilados también son especies activas que, mediante reacciones de alquilación y desalquilación, forman etileno y propileno en el catalizador CS18 (Borodina y cols., 2017).

Se puede apreciar una correspondencia con la selectividad de las olefinas ligeras formadas en cada uno de los experimentos y las especies retenidas. El catalizador CS18 presenta un alta selectividad hacia olefinas ligeras (Figura 24 c y d) y a la vez presenta una amplia variedad de especies retenidas. Esto indica que se una alta presencia a olefinas está directamente relacionada con la menor o mayor presencia de especies retenidas dentro de los microporos del catalizador, puesto que las olefinas, mediante reacciones de oligomerización-metilación-craqueo, forman compuestos más pesados.

5. CONCLUSIONES

En función de los resultados se han establecido las siguientes conclusiones:

1. Sobre los métodos de preparación y técnicas de caracterización de los catalizadores

- ♦ El método de intercambio iónico con Zn de la zeolita HZSM-5 es eficaz para la incorporación de contenidos específicos de Zn, ya que se mantiene prácticamente inalterada la estructura cristalina de la zeolita.
- ♦ El procedimiento de síntesis propuesto para el SAPO-18 basado en los estudios de Álvaro-Muñoz y cols. ha resultado adecuado para obtener una gran pureza y cristalinidad de este material. Se propondrá el uso de esta receta para futuros estudios.
- ♦ La aglomeración con boehmita y α -alúmina, en la que se diluye la fase activa, aporta resistencia mecánica a las frágiles partículas de las fases activas y permite conformar partículas con el tamaño adecuado. Asimismo, genera una estructura porosa jerarquizada que contribuye a atenuar la desactivación por bloqueo de los microporos por coque. La boehmita, al tener centros ácidos débiles, contribuye a la acidez total del catalizador.
- ♦ Las propiedades físicas de los catalizadores ponen de manifiesto la mayor superficie específica, el mayor volumen de microporos y la mayor acidez del SAPO-18 respecto a la zeolita Zn/HZSM-5.

2. Sobre el comportamiento individual de los catalizadores en el proceso MTO

- ♦ El comportamiento cinético de los catalizadores CS18 y CZnZ5 es muy diferente. El catalizador CS18, en general, tiene una rápida desactivación debido a la mayor acidez total y a la mayor fracción de centros Brönsted, que son más activos en las reacciones de condensación de coque. Sin embargo, debido a la severa selectividad de forma de este catalizador, la selectividad de olefinas ligeras es notablemente superior que la obtenida con el catalizador CZnZ5. El catalizador CZnZ5 presenta un comportamiento estable y una menor desactivación por coque, atribuible su menor acidez y por otro, de la dificultad del bloqueo de los microporos, por la ausencia de cavidades en las intersecciones de los canales cristalinos, cuya estructura tridimensional favorece el flujo de los precursores del coque hacia el exterior de los cristales de la zeolita.
- ♦ Un aumento del tiempo espacial favorece las reacciones de formación de los productos finales del esquema de reacción. Destaca la mayor selectividad hacia el lump de hidrocarburos alifáticos (HA) que se alcanza con el catalizador CZnZ5, ya que hay mayor disponibilidad de centros activos para las reacciones de interconversión de olefinas con metanol (metilación) o sin metanol (oligomerización).
- ♦ La rápida desactivación del CS18 comparada con la del CZnZ5 sugiere que si se quiere utilizar industrialmente, se debería trabajar con un lecho fluidizado con una sección de regeneración para evitar la desactivación. En el caso del CZnZ5, puede ser utilizado tanto en un lecho fijo como en uno fluidizado.
- ♦ El mayor tiempo de contacto con el catalizador, que supone el aumento del tiempo espacial, favorece las reacciones de transferencia de hidrogeno y aromatización

explicándose así la mayor presencia de BTX y parafinas presentes en el catalizador CZnZ5 cuando se trabaja a tiempo espacial alto.

3. Sobre el comportamiento colectivo de los catalizadores en el proceso MTO

- ♦ El comportamiento colectivo de lechos estratificados en el proceso MTO es muy similar. El lecho estratificado C presenta un mayor desactivación que las otras dos configuraciones, presentado la mezcla física de catalizadores un comportamiento intermedio a los lechos A y C. La presencia de agua dentro de las reacciones del mecanismo contribuye a la disminución de la conversión para el catalizador de la CZnZ5 y al aumento de la misma en el CS18.
- ♦ La principal diferencia entre los lechos estratificados A y C es la rápida desactivación de éste último como consecuencia de la entrada al lecho inferior (CS18) la corriente de olefinas, BTX y HA saliente del primer lecho (CZnZ5) que, mediante reacciones de oligomerización-craqueo-desalquilación, provocan una aceleración de la desactivación como consecuencia de la retención de compuestos poliaromáticos dentro de la estructura.
- ♦ La formación de etileno es poco dependiente del catalizador utilizado y más dependiente de la conversión. La formación de propileno y butenos sí parecen tener una dependencia del tipo de catalizado empleado.
- ♦ El índice de transferencia de hidrógeno es similar para los tres lechos, poniendo de manifiesto que la disposición de los catalizadores dentro del lecho no tiene influencia en la mayor o menor transferencia que pudiese haber.

4. Sobre el estudio de los catalizadores desactivados

- ♦ La principal causa de la desactivación es la deposición de coque. El coque depositado en los catalizadores está constituido por una fracción volátil (precursores del coque o coque blando) (TPD) y por una fracción en el interior de los cristales (coque duro) (TPO). El coque blando es un coque fácilmente eliminable, está poco desarrollado y se deposita en los mesoporos del catalizador. Por el contrario, el coque duro se encuentra retenido en el catalizador que corresponde a compuestos que no se desorben fácilmente y contribuyen a la desactivación del catalizador.
- ♦ Los resultados ponen de manifiesto una notable diferencia en las magnitudes de la deposición de coque para los dos catalizadores individuales. El catalizador CS18 presenta un porcentaje de coque duro superior al catalizador del CZnZ5 como consecuencia de su severa selectividad de forma, que facilita el crecimiento del coque hacia estructuras más condensadas en las cajas de la estructura cristalina, mientras que en la zeolita CZnZ5 es facilitada la circulación hacia el exterior de los canales de los componentes del coque en crecimiento.
- ♦ Como consecuencia del impedimento estérico del catalizador CS18, los compuestos orgánicos que quedan retenidos en su estructura cristalina son poliaromáticos de hasta cuatro anillos aromáticos; mientras que en el catalizador CZnZ5, sólo se quedan retenidos compuestos de un solo anillo aromático.
- ♦ En el caso de los lechos estratificados y de la mezcla física de catalizadores, las especies retenidas dentro de la estructura cristalina son intermedias entre las de los

catalizadores de referencia, desde tolueno hasta pireno. Entre éstos, la disposición que presenta una mayor cantidad de especies retenidas es la configuración C como consecuencia de la disposición en el lecho inferior del catalizador CS18.

5. Sobre las perspectivas para trabajos futuros

- ♦ En vista de las sinergias observadas al utilizar las distintas configuraciones del lecho, sería interesante realizar la síntesis conjunta de nuevos catalizadores híbridos o composites o de tipo *core-shell* con el objetivo de conseguir unas propiedades intermedias a los catalizadores individuales con objeto de aumentar la selectividad a olefinas ligeras y/o mejorar la estabilidad de los catalizadores.
- ♦ Se propone ampliar el estudio de catalizadores híbridos de zeolitas HZSM-5 con otros zeotipos como son el SAPO-34, utilizado industrialmente, o incluso de SAPO-34/SAPO-18 y comparar los resultados con aquellos obtenidos en bibliografía.
- ♦ Los estudios propuestos en bibliografía son aislados, por lo que se propone ampliar el estudio del efecto de las condiciones de operación (temperatura, dilución de la alimentación, etc.) con objeto de establecer un mapa de condiciones óptimo para maximizar la selectividad de olefinas ligeras y atenuar la desactivación por coque.
- ♦ Sería interesante realizar un análisis más exhaustivo del coque utilizando otras técnicas de espectroscopía disponibles en el grupo de investigación, destacando las siguientes: Raman, RMN de ^{13}C CP-MAS, FTIR, FTIR-TPO/MS, Uv-Vis, entre otras. Algunas de estas técnicas son complementarias a las ya utilizadas, pero sin duda, ayudarían a una mejor comprensión del mecanismo involucrado en la desactivación por coque del catalizador.

6. NOMENCLATURA

$F_{DME,out}$	Flujo molar en base carbono de DME a la salida, mol·h ⁻¹
$F_{MeOH,in}$	Flujo molar en basecarbono de MeOH a la entrada y a la salida, mol·h ⁻¹
$F_{MeOH,out}$	
dp	Diámetro medio de poro, Å
f_i	Factores de respuesta
F_i	Flujo molar en base carbono del producto i , mol·h ⁻¹
F_{out}	Flujo molar en base carbono de los productos a la salida, mol·h ⁻¹
HT	Índice de transferencia de hidrógeno, %
n_{CO_2}	Caudal molar del CO ₂ , mol·h ⁻¹
n_i	Caudal molar del compuesto i , mol·h ⁻¹
P	Presión, bar
R_i	Relación de los caudales molares del compuesto i y del CO ₂
S_{BET}	Superficie específica de BET, m ² ·g ⁻¹
S_i	Selectividad, %
SLO	Selectividad de olefinas ligeras, %
SLP	Selectividad de parafinas ligeras, %
S_m	Superficie de microporos, m ² ·g ⁻¹
T	Temperatura, °C
V_{meso}	Volumen de mesoporos, cm ³ ·g ⁻¹
V_{micro}	Volumen de microporos, cm ³ ·g ⁻¹
W/F	Tiempo espacial, g·h·mol ⁻¹
X	Conversión de oxigenados, %
Y_i	Rendimiento, %

Abreviaturas de moléculas orgánicas o agrupaciones de *lumps*

A	Catalizador SAPO-18 sobre catalizador Zn/HZSM-5
AEI	Estructura del aluminofosfato AIPO-18 y del SAPO-18
B	Mezcla física de los catalizadores SAPO-18 y Zn/HZSM-5
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BTX	Aromáticos (Benceno, Tolueno y Xilenos)
But	Butenos
C	Catalizador Zn/HZSM-5 sobre catalizador SAPO-18
CHA	Estructura del catalizador SAPO-34
CS18	Catalizador SAPO-18
CTO	Clorometano a olefinas
CZnZ5	Catalizador Zn/HZSM-5
DMB	Dietil benceno
DME	Dimetil éter
DTO	Dimetil éter a olefinas
EB	Etil benceno

Et	Etileno
FCC	Craqueo catalítico en lecho fluidizado
GC	Cromatografía de gases
HA	Alifáticos pesados
HexaMB	Hexametil benceno
HT	Índice de transferencia de hidrógeno
LG	Gases ligeros
LO	Olefinas ligeras
LP	Parafinas ligeras
LVGO	Gasóleo de vacío ligero
MB	Metil benceno
MeOH	Metanol
MFI	Estructura invertida de la modernita (Modernite Inverted Framework)
MTBE	Metil-terc-butil-éter
MTH	Metanol a hidrocarburos
MTO	Metanol a olefinas
MTP	Metanol a propileno
Naft	Naftaleno
NO _x	Óxidos de nitrógeno
OPP	On Purpose Propylene
PDH	Deshidrogenación de propileno
PentaMB	Pentametil benceno
PP	Polipropileno
Prop	Propileno
PS	Poliestireno
PVC	Cloruro de polivinilo
S18	Fase activa de la zeolita SAPO-18
SAPO	Silicoaluminofosfato
SO _x	Óxidos de azufre
TetraMB	Tetrametil benceno
TG-TPO	Termogravimetría-Oxidación a Temperatura Programada
TPD	Desorción a temperatura programada
TPO	Oxidación a temperatura programada
TriMB	Trimetil benceno
VAM	Acetato de vinilo
VGO	Gasóleo de vacío
XRD	Difracción en rayos X
XRF	Fluorescencia en rayos X
ZnZ5	Fase activa de la zeolita
Símbolos griegos	
θ	Posición de la reflexión

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aghaei, E., Haghghi, M., 2018. Hydrothermal synthesis of nanostructured Ce-SAPO-34: High-performance and long-lifetime catalyst with various ceria contents for methanol to light olefins conversion. *Microporous and Mesoporous Mater.* 270, 227-240
- Alotaibi, F.M., González-Cortés, S., Alotibi, M.F., Xiao, T., Al-MEgren, H., Yang, G., Edwards, P.P., 2018. Enhancing the production of light olefins from heavy crude oils: Turning challenges into opportunities. *Catal. Today*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.018>
- Álvaro-Muñoz T, Márquez-Álvarez C, Sastre E.; 2016. Mesopore-Modified SAPO-18 with Potential Use as Catalyst for the MTO Reaction. *Top. Catal.* 59, 278-91.
- Amghizar, I.; Vanderwalle, L.A.; Van Geem, K.M.; Marin, G.B.; 2017. New trends in olefin production. *Engineering*, 3, 171-178.
- Baerlocher C, McCusker LB, Olson DH. 2007. Atlas of zeolite framework types. 6th rev. ed. Amsterdam: Elsevier.
- Bassett, W.A.; Chou, I-M., Anderson, A.J.; Mayanovic, R.; 2005. Aqueous chemistry in the diamond anvil cell up to and beyond the critical point of water. Chemistry at extreme conditions, capítulo 7. Editorial Elsevier B.V.
- Bezergianni, S.; Dimitriadis, A.; Kikthyanin, O.; Kubička, D.; 2018. Refinery co-processing of renewable feeds. *Prog. Energy Combust. Sci.* 68, 29-64.
- Bjørgen, M.; Svelle, S.; Joensen, F.; Nerlov, J.; Kolboe, S.; Bonino, F.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Olsbye, U.; 2007. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite HZSM-5: On the origin of the olefinic species. *J.Catal.* 249, 195-207.
- Blay, V., Epelde, E., Miravalles, R., Perea, L.A., 2018. Converting olefins to propene: Ethene to propene and olefin cracking. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 60:2, 278-335
- Borodina, E., Kamaluddin, H.S.H., Meirer, F., Mokhar, M., Asiri, A.M., Al-Thabaiti, S.A., Basahel, S.N., Ruiz-Martinez, J.R., Weckhuysen, 2017. Influence of the reaction temperature on the nature of the active and deactivating species during methanol-to-olefins conversion over H-SAPO-34. *ACS Catal.* 7, 5268-5281
- Bozzano, G.; Manenti, F.; 2016. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 56, 71-105.
- Chen, D., Moljord, K., Holmen, A., 2012. A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts. *Microporous and Mesoporous Mater.* 164, 239-250
- Chen, J.; Li, J.; Wei, Y.; Yuan, C.; Li, B.; Xu, S.; Zhou, Y.; Wang, J.; Zhang, M.; Liu, Z.; 2014. Spatial confinement effect of cage-type SAPO molecular sieves on product distribution and coke formation in methanol-to-olefin reaction. *Catal. Commun.* 46, 36-40.

- Cheng, S.; Wei, L.; Julson, J.; Kharel, P.R.; Cao, Y.; Gu, Z.; 2017. Catalytic liquefaction of pine sawdust for biofuel development on bifunctional Zn/HZSM-5 catalyst in supercritical ethanol. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 126, 257-266.
- Dughaither, A.S.; 2014. Conversion of Dimethyl ether to Olefins over HZSM-5: Reactivity and Kinetic Modeling. Tesis Doctoral, Universidad de Western, Ontario.
- Epelde, E. Proceso catalítico de interconversión de olefinas con intensificación de propileno, Tesis Doctoral, 2013, Universidad del País Vasco, Bilbao.
- Fattahi, M., Behbahani, R.M., Hamoule, T., 2016. Synthesis promotion and product distribution for HZSM-5 and modified Zn/HZSM-5 catalysts for MTG process. *Fuel*, 181, 248-258
- Gamero, M. Transformación catalítica de metano en olefinas ligeras (vía clorometano), Tesis Doctoral, 2013, Universidad del País Vasco, Bilbao.
- Gamero, M., Valle, B., Castaño, P., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2018. Reaction network of the chloromethane conversion into light olefins using a HZSM-5 zeolite catalyst. *J. Ind. Eng. Chem.* 61, 427-436
- Guisnet, M., Magnoux, P., 2001. Organic Chemistry of coke formation. *App. Catal. A: Gen.* 212, 83-96
- Hosseininejad, S.; Afacan, A.; Hayes, R.E.; 2012. Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 825-833
- Ibáñez, M., Desactivación por coque de catalizadores de zeolita HZSM-5 en procesos de producción de olefinas, Tesis Doctoral, 2016, Universidad del País Vasco, Bilbao.
- Ibáñez, M.; Epelde, E.; Aguayo, A.T.; Gayubo, A.G.; Bilbao, J.; Castaño, P.; 2017. Selective dealimation of HZSM-5 zeolite boosts propylene by modifying 1-butene cracking pathway. *App. Catal. A: Gen.* 543, 1-9.
- Ilias, S., Bhan, A., 2014. The mechanism of aromatic dealkylation in methanol-*o*-hydrocarbons conversion on HZSM-5: What are the aromatic precursors to light olefins? *J. Catal.* 311, 6-16
- Jia, Y.; Wang, J.; Zhang, K.; Feng, W.; Liu, S.; Ding, C.; Liu, P.; 2017. Promoted effect of zinc-nickel bimetallic oxides supported on HZSM-5 catalyst in aromatization of methanol. *J. Ener. Chem.* 26, 540-548.
- Kaiser, S.W. 1985. Methanol conversion to light olefins over silicoaluminophosphate molecular-sieves. *Arabian J Sci Eng*, 10, 361-366.
- Khaledi, K., Haghghi, M., Sadeghpour, P., 2017. On the catalytic properties and performance of core-shell ZSM-5@MnO nanocatalyst used in conversion of methanol to light olefins. *Microporous and Mesoporous Mater.* 246, 51-61
- Koempel, H.; Liebner, W.; 2007. Lurgi's methanol to propylene (MTP) Report on a successful commercialisation. *Sut. Sur. Sci. Catal.* 167, 261-267.

- Li, Y.; Huang, Y.; Guo, J.; Zhang, M.; Wang, D.; Wei, F.; Wang Y.; 2014. Hierarchical SAPO-34/18 zeolite with low acid site density for converting methanol to olefins. *Catal. Today*, 233, 2-7.
- Liu, F., Wang, X., Xu, F., Lin, Q., Pan, H., Wu, H., Cao, J., 2017. Fabrication and characterization of composites comprising (CHA)SAPO-34 with (MFI)ZSM-5 topologies and their catalytic performances on MTO reaction. *Microporous and Mesoporous Mater.* 252, 197-206
- Mohammadkhani, B., Haghghi, M., Sadeghpour, P., 2016. Alterign C₂H₄/C₃H₆ yield in methanol to light olefins over HZSM-5, SAPO-34 and SAPO-34/HZSM-5 nanostructured catalysts: Influence of Si/Al ratio and composite formation. *RSC Adv.* 6, 25460-25471
- Moradiyan, E., Halladj, R., Askari, S., 2018. Beneficial use of ultrasound in rapid-synthesis of SAPO-34/ZSM-5 nanocomposite and its catalytic performances on MTO reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 1871-1882
- Mores, D.; Stavistki, E.; Verkleij, S.P.; Lombard, A.; Cabiac, A.; Rouleau, L.; Patarin, J.; Simon-Masseron, A.; Weckhuysen, B.M.; 2011. Core-shell HZSM-5/silicalite-1 composites: Brønsted acidity and catalyst deactivation at the individual particle level. *Chem. Chem. Phys.* 13, 15985-15994.
- Nexant, 2011. Evolving propylene sources: solution to supply shortages?
- Nicholas, C.P., 2017. Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels chemicals. *App. Catal. A: Gen.* 543, 82-97
- Niu X.; Gao J.; Miao Q.; Dong M.; Wang G., Fan W.; Qin, Z.; Wang, J.; 2014. Influence of preparation method on the performance of Zn-containing HZSM-5 catalysts in methanol-to-aromatics. *Microporous and Mesoporous Mater.* 97, 252-61.
- Niu, X.; Gao, J.; Wang, K.; Miao, Q.; Dong, M.; Wang, G.; Fan, W.; Qin, Z.; Wang, J.; 2017. Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of methanol to aromatics. *Fuel Process. Tech.* 157, 99-107
- Olsbye, U.; Svelle, S.; Lillerud, K.P.; Wei, Z.H.; Chen, Y.Y.; Li, J.F.; Wang, J.G.; Fan, W.B.; 2015. The formation and degradation of active species during methanol conversion over protonated zeotype catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 44, 7155-7176.
- Ortega, C.; Rezaei, M.; Hessel, V.; Kolb, G.; 2018. Methanol to dimethyl ether conversión over a ZSM-5 catalyst: Intrinsic kinetic study on an external recycle reactor. *Chem. Eng. J.* 347, 741-753.
- Pérez, P. Proceso catalítico de transformación de dimetil éter en olefinas (DTO), Tesis Doctoral, 2015, Universidad del País Vasco, Bilbao.
- Pérez-Uriarte, P., Ateka, A., Aguayo, A. T., Bilbao, J., 2016. Comparison of HZSM-5 zeolite and SAPO (-18 and -34) based catalyst for the production of lights olefins from DME. *Catal. Lett.* 146, 1892-1902.

- Pérez-Urriarte, P.; Gamero, M.; Ateka, A.; Día, M.; Aguayo, A.T.; Bilbao, J.; 2016. Effect of the acidity of HZSM-5 zeolite and the binder in the DME transformation to olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55,6, 1513-1521
- Pinilla-Herrero, I., Borfecchia, E., Holzinger, J., Mentzel, U.V., Joensen, F., Lomachenko, K.A., Bordiga, S., Lamberti, C., Berlier, G., Oslbye, U., Svelle, S., Skibsted, J., Beato, P., 2018. High/Zn/Al ratios enhance dehydrogenation vs hydrogen transfer reactions of Zn-ZSM-5 catalytic systems in methanol conversion to aromatics. *J. Catal.* 362, 146-163
- Salih, H.A., Murza, O., Abussaud, B., Al-Sgammari, T.K., Yokoi, T., 2018. Catalytic Enhancement of SAPO-34 for methanol Conversion to Light Olefin using in Situ Metal Incorporation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 6639-6646
- Stocker, M.; 1998. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic material and their behavior. *Microporous and mesoporous Mater.* 29, 3-48
- Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W.; 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of Surface rea and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (9-10), 1051-1069.
- Tian, P.; Wei, Y.; Ye, M.; Liu, Z.; 2015. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization. *ACS Catal.* 5, 1922-938.
- Vivanco, R. Proceso MTO (Metanol a Olefinas). Catalizadores alternativo y modelado cinético sobre SAPO-18, Tesis Doctoral, 2004, Universidad del País Vasco, Bilbao.
- Wang, B., Manos, G., 2007. A novel thermogravimetric method for coke precursor characterization. *J. Catal.* 250, 121-127
- Wang, X., Meng, F., Chen, H., Gao, G., Wang, Y., Han, X., Fan, C., Sun, C., Wang, S., Wang, L., 2017. Synthesis of hierarchical ZSM-11/5 composite zeolite of high SiO₂/Al₂O₃ ratio and catalytic performance in the methanol-to-olefins reaction. *Comptes Renduz Chimie.* 20, 1083-1092
- Wragg, D.S.; Akporiaye, D.; Fjellvg, H.; 2011. Direct observation of catalyst behavior under real working conditions with X-ray diffraction: Comparing SAPO-18 and SAPO-34 methanol to olefin catalysts. *J. Catal.* 279, 397-402.
- Wulfers, M.J.; Jentoft, F.C.; 2013. Identification of carbonaceous deposits formed on H-modernite during alkane isomerization. *J. Catal.* 307, 204-213.
- Xu, Z., Li, J., Qian, W., Ma, H., Zhang, H., Ying, W., 2017. Synthesis of core-shell SAPO-34@SAPO-18 composites by the epitaxial growth method and their catalytic properties for the MTO reaction. *RSC Adv.* 8, 54866-54875
- Zhao, D.; Zhang, Y.; Li, Z.; Wang, Y.; Yu, J.; 2017. Synthesis of AEI/CHA intergrowth zeolites by dual templates and their catalytic performance for dimethyl ether to olefins. *Chem. Eng. J.* 323, 295-303.

8. ANEXOS

ANEXO A: FICHA DE SEGURIDAD DEL METANOL



Health	2
Fire	3
Reactivity	0
Personal Protection	H

Material Safety Data Sheet Methyl alcohol MSDS

Section 1: Chemical Product and Company Identification								
Product Name: Methyl alcohol	Contact Information:							
Catalog Codes: SLM3064, SLM3952	Sciencelab.com, Inc. 14025 Smith Rd. Houston, Texas 77396							
CAS#: 67-56-1	US Sales: 1-800-901-7247 International Sales: 1-281-441-4400							
RTECS: PC1400000	Order Online: ScienceLab.com							
TSCA: TSCA 8(b) inventory: Methyl alcohol	CHEMTREC (24HR Emergency Telephone), call: 1-800-424-9300							
CI#: Not applicable.	International CHEMTREC, call: 1-703-527-3887							
Synonym: Wood alcohol, Methanol; Methylol; Wood Spirit; Carbinol	For non-emergency assistance, call: 1-281-441-4400							
Chemical Name: Methanol								
Chemical Formula: CH ₃ OH								
Section 2: Composition and Information on Ingredients								
Composition:								
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Name</th> <th>CAS #</th> <th>% by Weight</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Methyl alcohol</td> <td>67-56-1</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>	Name	CAS #	% by Weight	Methyl alcohol	67-56-1	100		
Name	CAS #	% by Weight						
Methyl alcohol	67-56-1	100						
Toxicological Data on Ingredients: Methyl alcohol: ORAL (LD50): Acute: 5628 mg/kg [Rat]. DERMAL (LD50): Acute: 15800 mg/kg [Rabbit]. VAPOR (LC50): Acute: 64000 ppm 4 hours [Rat].								
Section 3: Hazards Identification								
Potential Acute Health Effects: Hazardous in case of skin contact (irritant), of eye contact (irritant), of ingestion, of inhalation. Slightly hazardous in case of skin contact (permeator). Severe over-exposure can result in death.								
Potential Chronic Health Effects: Slightly hazardous in case of skin contact (sensitizer). CARCINOGENIC EFFECTS: Not available. MUTAGENIC EFFECTS: Mutagenic for mammalian somatic cells. Mutagenic for bacteria and/or yeast. TERATOGENIC EFFECTS: Classified POSSIBLE for human. DEVELOPMENTAL TOXICITY: Not available. The substance is toxic to eyes. The substance may be toxic to blood, kidneys, liver, brain, peripheral nervous system, upper respiratory tract, skin, central nervous system (CNS), optic nerve. Repeated or prolonged exposure to the substance can produce target organs damage. Repeated exposure to a highly toxic material may produce general deterioration of health by an accumulation in one or many human organs.								
Section 4: First Aid Measures								

Eye Contact:

Check for and remove any contact lenses. Immediately flush eyes with running water for at least 15 minutes, keeping eyelids open. Cold water may be used. Get medical attention.

Skin Contact:

In case of contact, immediately flush skin with plenty of water for at least 15 minutes while removing contaminated clothing and shoes. Cover the irritated skin with an emollient. Cold water may be used. Wash clothing before reuse. Thoroughly clean shoes before reuse. Get medical attention immediately.

Serious Skin Contact:

Wash with a disinfectant soap and cover the contaminated skin with an anti-bacterial cream. Seek immediate medical attention.

Inhalation:

If inhaled, remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Get medical attention immediately.

Serious Inhalation:

Evacuate the victim to a safe area as soon as possible. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband. If breathing is difficult, administer oxygen. If the victim is not breathing, perform mouth-to-mouth resuscitation. **WARNING:** It may be hazardous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation when the inhaled material is toxic, infectious or corrosive. Seek immediate medical attention.

Ingestion:

If swallowed, do not induce vomiting unless directed to do so by medical personnel. Never give anything by mouth to an unconscious person. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband. Get medical attention immediately.

Serious Ingestion: Not available.

Section 5: Fire and Explosion Data

Flammability of the Product: Flammable.

Auto-Ignition Temperature: 464°C (867.2°F)

Flash Points: CLOSED CUP: 12°C (53.6°F). OPEN CUP: 16°C (60.8°F).

Flammable Limits: LOWER: 6% UPPER: 36.5%

Products of Combustion: These products are carbon oxides (CO, CO₂).

Fire Hazards in Presence of Various Substances:

Highly flammable in presence of open flames and sparks, of heat. Non-flammable in presence of shocks.

Explosion Hazards in Presence of Various Substances:

Risks of explosion of the product in presence of mechanical impact: Not available. Explosive in presence of open flames and sparks, of heat.

Fire Fighting Media and Instructions:

Flammable liquid, soluble or dispersed in water. **SMALL FIRE:** Use DRY chemical powder. **LARGE FIRE:** Use alcohol foam, water spray or fog.

Special Remarks on Fire Hazards:

Explosive in the form of vapor when exposed to heat or flame. Vapor may travel considerable distance to source of ignition and flash back. When heated to decomposition, it emits acrid smoke and irritating fumes. **CAUTION: MAY BURN WITH NEAR INVISIBLE FLAME**

Special Remarks on Explosion Hazards:

Forms an explosive mixture with air due to its low flash point. Explosive when mixed with Chloroform + sodium methoxide and diethyl zinc. It boils violently and explodes.

Section 6: Accidental Release Measures

Small Spill:

Dilute with water and mop up, or absorb with an inert dry material and place in an appropriate waste disposal container.

Large Spill:

Flammable liquid. Poisonous liquid. Keep away from heat. Keep away from sources of ignition. Stop leak if without risk. Absorb with DRY earth, sand or other non-combustible material. Do not get water inside container. Do not touch spilled material. Use water spray to reduce vapors. Prevent entry into sewers, basements or confined areas; dike if needed. Call for assistance on disposal. Be careful that the product is not present at a concentration level above TLV. Check TLV on the MSDS and with local authorities.

Section 7: Handling and Storage

Precautions:

Keep locked up. Keep away from heat. Keep away from sources of ignition. Ground all equipment containing material. Do not ingest. Do not breathe gas/fumes/ vapor/spray. Wear suitable protective clothing. In case of insufficient ventilation, wear suitable respiratory equipment. If ingested, seek medical advice immediately and show the container or the label. Avoid contact with skin and eyes. Keep away from incompatibles such as oxidizing agents, metals, acids.

Storage:

Store in a segregated and approved area. Keep container in a cool, well-ventilated area. Keep container tightly closed and sealed until ready for use. Avoid all possible sources of ignition (spark or flame).

Section 8: Exposure Controls/Personal Protection

Engineering Controls:

Provide exhaust ventilation or other engineering controls to keep the airborne concentrations of vapors below their respective threshold limit value. Ensure that eyewash stations and safety showers are proximal to the work-station location.

Personal Protection:

Splash goggles. Lab coat. Vapor respirator. Be sure to use an approved/certified respirator or equivalent. Gloves.

Personal Protection in Case of a Large Spill:

Splash goggles. Full suit. Vapor respirator. Boots. Gloves. A self contained breathing apparatus should be used to avoid inhalation of the product. Suggested protective clothing might not be sufficient; consult a specialist BEFORE handling this product.

Exposure Limits:

TWA: 200 from OSHA (PEL) [United States] TWA: 200 STEL: 250 (ppm) from ACGIH (TLV) [United States] [1999] STEL: 250 from NIOSH [United States] TWA: 200 STEL: 250 (ppm) from NIOSH SKIN TWA: 200 STEL: 250 (ppm) [Canada] Consult local authorities for acceptable exposure limits.

Section 9: Physical and Chemical Properties

Physical state and appearance: Liquid.

Odor: Alcohol like. Pungent when crude.

Taste: Not available.

Molecular Weight: 32.04 g/mole

Color: Colorless.

pH (1% soln/water): Not available.

Boiling Point: 64.5°C (148.1°F)

Melting Point: -97.8°C (-144°F)

Critical Temperature: 240°C (464°F)

Specific Gravity: 0.7915 (Water = 1)
Vapor Pressure: 12.3 kPa (@ 20°C)
Vapor Density: 1.11 (Air = 1)
Volatility: Not available.
Odor Threshold: 100 ppm
Water/Oil Dist. Coeff.: The product is more soluble in water; log(oil/water) = -0.8
Ionicity (in Water): Non-ionic.
Dispersion Properties: See solubility in water.
Solubility: Easily soluble in cold water, hot water.

Section 10: Stability and Reactivity Data

Stability: The product is stable.
Instability Temperature: Not available.
Conditions of Instability: Heat, ignition sources, incompatible materials
Incompatibility with various substances: Reactive with oxidizing agents, metals, acids.
Corrosivity: Non-corrosive in presence of glass.
Special Remarks on Reactivity:
 Can react vigorously with oxidizers. Violent reaction with alkyl aluminum salts, acetyl bromide, chloroform + sodium methoxide, chromic anhydride, cyanuric chloride, lead perchlorate, phosphorous trioxide, nitric acid. Exothermic reaction with sodium hydroxide + chloroform. Incompatible with beryllium dihydride, metals (potassium and magnesium), oxidants (barium perchlorate, bromine, sodium hypochlorite, chlorine, hydrogen peroxide), potassium tert-butoxide, carbon tetrachloride, alkali metals, metals (aluminum, potassium magnesium, zinc), and dichloromethane. Rapid autocatalytic dissolution of aluminum, magnesium or zinc in 9:1 methanol + carbon tetrachloride - sufficiently vigorous to be rated as potentially hazardous. May attack some plastics, rubber, and coatings.
Special Remarks on Corrosivity: Not available.
Polymerization: Will not occur.

Section 11: Toxicological Information

Routes of Entry: Absorbed through skin. Eye contact. Inhalation. Ingestion.
Toxicity to Animals:
 WARNING: THE LC50 VALUES HEREUNDER ARE ESTIMATED ON THE BASIS OF A 4-HOUR EXPOSURE. Acute oral toxicity (LD50): 5628 mg/kg [Rat]. Acute dermal toxicity (LD50): 15800 mg/kg [Rabbit]. Acute toxicity of the vapor (LC50): 64000 4 hours [Rat].
Chronic Effects on Humans:
 MUTAGENIC EFFECTS: Mutagenic for mammalian somatic cells. Mutagenic for bacteria and/or yeast. TERATOGENIC EFFECTS: Classified POSSIBLE for human. Causes damage to the following organs: eyes. May cause damage to the following organs: blood, kidneys, liver, brain, peripheral nervous system, upper respiratory tract, skin, central nervous system (CNS), optic nerve.
Other Toxic Effects on Humans:
 Hazardous in case of skin contact (irritant), of ingestion, of inhalation. Slightly hazardous in case of skin contact (permeator).
Special Remarks on Toxicity to Animals: Not available.
Special Remarks on Chronic Effects on Humans:

Passes through the placental barrier. May affect genetic material. May cause birth defects and adverse reproductive effects (paternal and maternal effects and fetotoxicity) based on animal studies.

Special Remarks on other Toxic Effects on Humans:

Section 12: Ecological Information

Ecotoxicity: Ecotoxicity in water (LC50): 29400 mg/l 96 hours [Fathead Minnow].

BOD5 and COD: Not available.

Products of Biodegradation:

Possibly hazardous short term degradation products are not likely. However, long term degradation products may arise.

Toxicity of the Products of Biodegradation: The products of degradation are less toxic than the product itself.

Special Remarks on the Products of Biodegradation:

Methanol in water is rapidly biodegraded and volatilized. Aquatic hydrolysis, oxidation, photolysis, adsorption to sediment, and bioconcentration are not significant fate processes. The half-life of methanol in surface water ranges from 24 hrs. to 168 hrs. Based on its vapor pressure, methanol exists almost entirely in the vapor phase in the ambient atmosphere. It is degraded by reaction with photochemically produced hydroxyl radicals and has an estimated half-life of 17.8 days. Methanol is physically removed from air by rain due to its solubility. Methanol can react with NO₂ in polluted to form methyl nitrate. The half-life of methanol in air ranges from 71 hrs. (3 days) to 713 hrs. (29.7 days) based on photooxidation half-life in air.

Section 13: Disposal Considerations

Waste Disposal:

Waste must be disposed of in accordance with federal, state and local environmental control regulations.

Section 14: Transport Information

DOT Classification: CLASS 3: Flammable liquid.

Identification: : Methyl alcohol UNNA: 1230 PG: II

Special Provisions for Transport: Not available.

Section 15: Other Regulatory Information

Federal and State Regulations:

Connecticut hazardous material survey.: Methyl alcohol Illinois toxic substances disclosure to employee act: Methyl alcohol Illinois chemical safety act: Methyl alcohol New York release reporting list: Methyl alcohol Rhode Island RTK hazardous substances: Methyl alcohol Pennsylvania RTK: Methyl alcohol Minnesota: Methyl alcohol Massachusetts RTK: Methyl alcohol Massachusetts spill list: Methyl alcohol New Jersey: Methyl alcohol New Jersey spill list: Methyl alcohol Louisiana spill reporting: Methyl alcohol California Directors List of Hazardous Substances (8CCR 339): Methyl alcohol Tennessee Hazardous Right to Know : Methyl alcohol TSCA 8(b) inventory: Methyl alcohol SARA 313 toxic chemical notification and release reporting: Methyl alcohol CERCLA: Hazardous substances.: Methyl alcohol: 5000 lbs. (2268 kg)

Other Regulations:

OSHA: Hazardous by definition of Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200). EINECS: This product is on the European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances.

Other Classifications:

WHMIS (Canada):

CLASS B-2: Flammable liquid with a flash point lower than 37.8°C (100°F). CLASS D-1B: Material causing immediate and serious toxic effects (TOXIC). CLASS D-2A: Material causing other toxic effects (VERY TOXIC). Class D-2B: Material causing other toxic effects (TOXIC).

DSCL (EEC):

R11- Highly flammable. R23/24/25- Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed. R39- Danger of very serious irreversible effects. R39/23/24/25- Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation, in contact with skin and if swallowed. S7- Keep container tightly closed. S16- Keep away from sources of ignition - No smoking. S36/37- Wear suitable protective clothing and gloves. S45- In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible).

HMIS (U.S.A.):

Health Hazard: 2

Fire Hazard: 3

Reactivity: 0

Personal Protection: h

National Fire Protection Association (U.S.A.):

Health: 1

Flammability: 3

Reactivity: 0

Specific hazard:

Protective Equipment:

Gloves. Lab coat. Vapor respirator. Be sure to use an approved/certified respirator or equivalent. Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate. Splash goggles.

Section 16: Other Information

References:

-SAX, N.I. Dangerous Properties of Industrial Materials. Toronto, Van Nostrand Reinold, 6e ed. 1984. -Material safety data sheet emitted by: la Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail du Québec. -Hawley, G.G. The Condensed Chemical Dictionary, 11e ed., New York N.Y., Van Nostrand Reinold, 1987. LOLI, HSDB, RTECS, HAZARTEXT, REPROTOX databases

Other Special Considerations: Not available.

Created: 10/10/2005 08:23 PM

Last Updated: 05/21/2013 12:00 PM

The information above is believed to be accurate and represents the best information currently available to us. However, we make no warranty of merchantability or any other warranty, express or implied, with respect to such information, and we assume no liability resulting from its use. Users should make their own investigations to determine the suitability of the information for their particular purposes. In no event shall ScienceLab.com be liable for any claims, losses, or damages of any third party or for lost profits or any special, indirect, incidental, consequential or exemplary damages, howsoever arising, even if ScienceLab.com has been advised of the possibility of such damages.

ANEXO B: CROMATOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA REACCIÓN PARA LAS COLUMNAS B Y C.

En la figura A.1 se muestran los cromatogramas representativos de la reacción para la Columna B (gráfico a) y para la columna C (gráfico b) con los compuestos identificados.

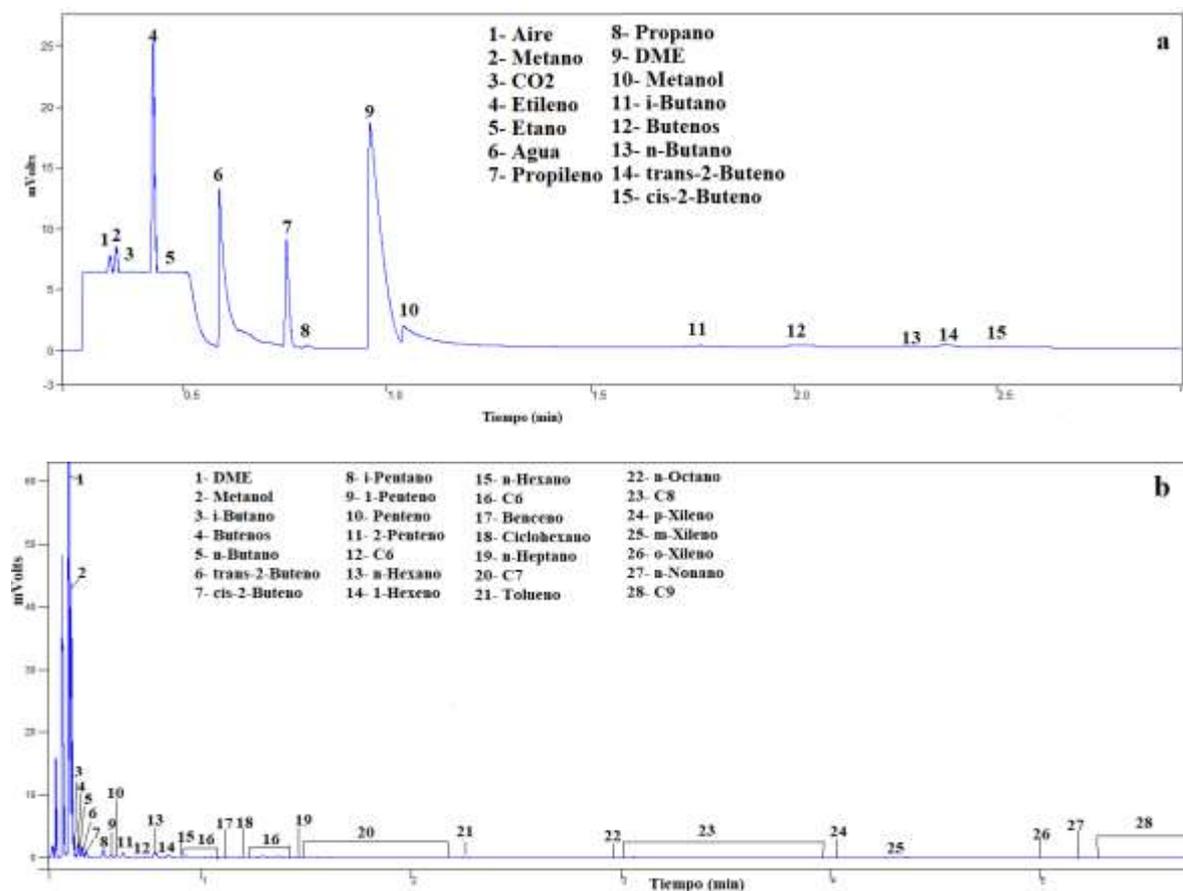


Figura A.1. Cromatogramas representativos de la reacción de metanol a olefinas para la columna B (gráfico a) y para la columna C (gráfico b) con los compuestos identificados. Condiciones de reacción: 400 °C y P= 1.85 bar.

ANEXO C: PERFILES TPD-TPO

En la Figura A.2 se muestra la evolución con el tiempo de los perfiles de deposición de coque blando (TPD) y coque duro (TPO) para los catalizadores de referencia a los dos tiempos espaciales (gráfico a) y para los lechos catalíticos (gráfico b).

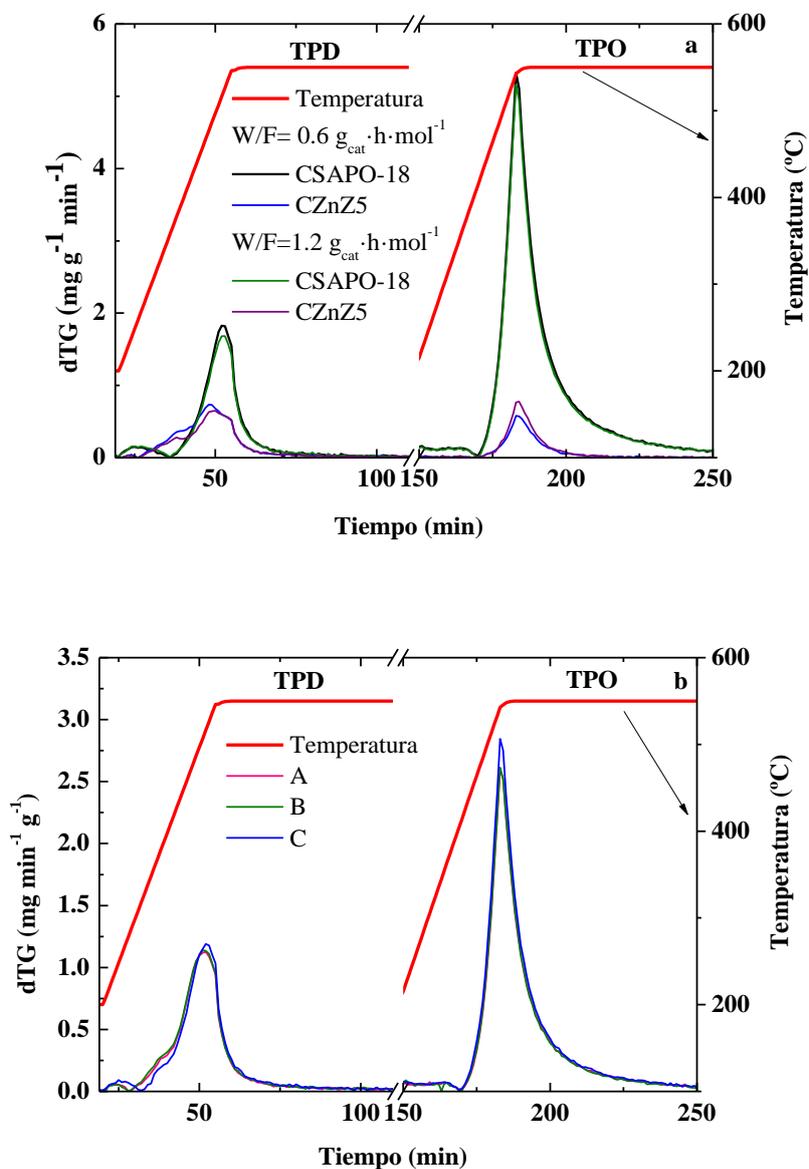


Figura A.2. Evolución con el tiempo de la deposición de coque blando (TPD) y coque duro (TPO) para los catalizadores de referencia a los dos tiempos espaciales (a) y para las distintas configuraciones de lechos (b).

ANEXO D CROMATOGRAMAS OBTENIDOS PARA LA EXTRACCION DE COQUE SOLUBLE

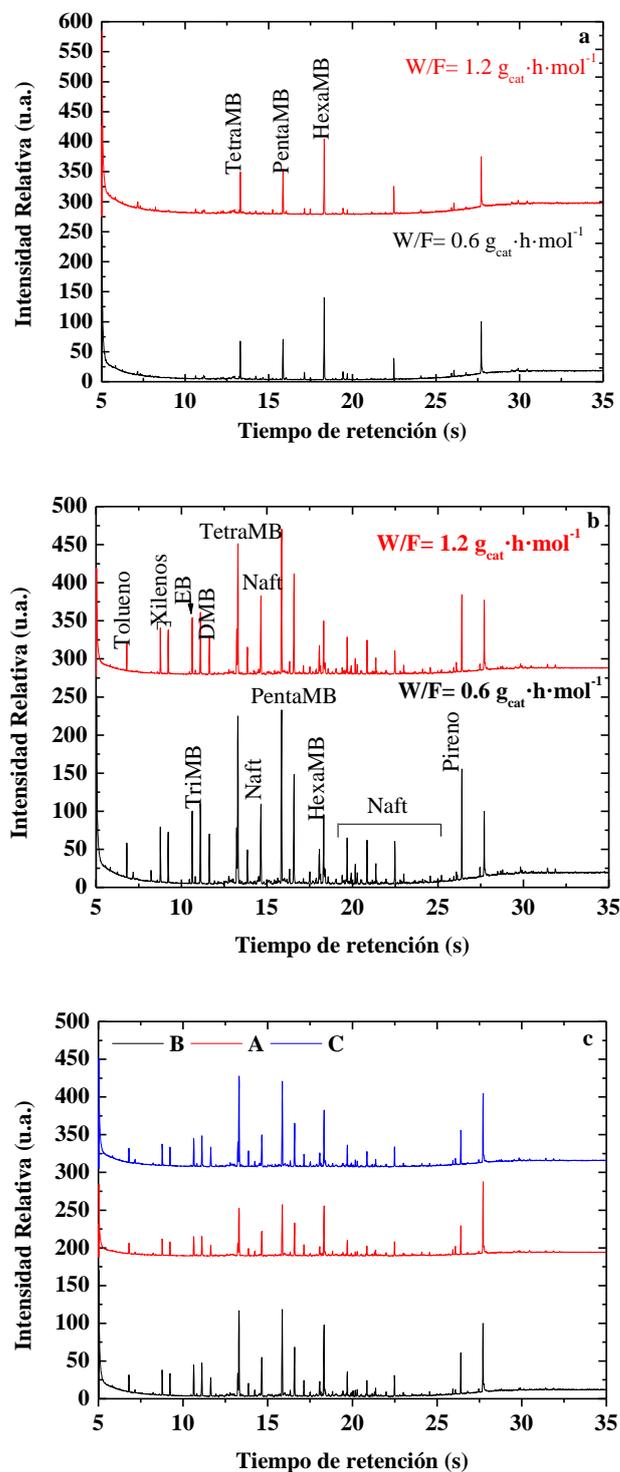


Figura A.3. Cromatogramas obtenidos en la extracción del coque soluble en el Apartado 4.3.2. para el CZnZ5 (gráfico a), para el CS18 (gráfico b) a los tiempos espaciales y para los lechos estratificados (gráfico c).