

Vida y comportamiento catalíticos en la conversión de metanol a hidrocarburos en condiciones cercanas a las supercríticas

Disertación presentada por:

Albert Mañes i Amigó

Para obtener el título de
Doctor en Ingeniería Química

Por la Universitat Rovira i Virgili.

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química
Departament d'Enginyeria Química
Universitat Rovira i Virgili

Febrero 2004

Vida y comportamiento catalíticos en la conversión de metanol a hidrocarburos en condiciones cercanas a las supercríticas

Disertación presentada por:

Albert Mañes i Amigó

Para obtener el título de
Doctor en Ingeniería Química

Por la Universitat Rovira i Virgili.

Tesis dirigida por los doctores: Jesus Eduardo Sueiras Romero
Francisco Medina Cabello

Miembros del tribunal:

Presidente: Dr José L. García Fierro

Secretario: Dra. Pilar Salagre Carnero

Vocales: Dr Gabriel Obejero Escudero

Dr. Francesc X. Recasens Baxarias

Dr. Josep Font Capafons

Suplentes: Dr. Daniel Montané Calaf

Dr. Fernando J. Beltrán Novillo

Febrero 2004

El Dr Jesús Eduardo Sueiras Romero Catedràtic del Departament d'Enginyeria Química de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona

Faig constar que el present treball, amb el títol:

Vida y comportamiento catalíticos en la conversión de metanol a hidrocarburos en condiciones cercanas a las supercríticas

que presenta el doctorand n'ALBERT MAÑES I AMIGÓ per optar al grau de Doctor en Enginyeria Química ha estat dut a terme sota la meva immediata direcció i que tots els resultats obtinguts són fruits del treball i l'anàlisi realitzat per l'esmentat doctorand.

I per a què es faci saber i tingui els efectes que correspongui, signo aquesta certificació.

Tarragona a 17 de desembre de 2003.

Dr Jesús Eduardo Sueiras
Catedràtic titular d'Enginyeria Química

El Dr Francisco Medina Cabello Professor Titular del Departament d'Enginyeria Química de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona

Faig constar que el present treball, amb el títol:

Vida y comportamiento catalíticos en la conversión de metanol a hidrocarburos en condiciones cercanas a las supercríticas

que presenta el doctorand n'ALBERT MAÑES I AMIGÓ per optar al grau de Doctor en Enginyeria Química ha estat dut a terme sota la meva immediata direcció i que tots els resultats obtinguts són fruits del treball i l'anàlisi realitzat per l'esmentat doctorand.

I per a què es faci saber i tingui els efectes que correspongui, signo aquesta certificació.

Tarragona a 17 de desembre de 2003.

Dr Francisco Medina Cabello
Professor titular d'Enginyeria Química

*Existe al menos un rincón del universo
que con toda seguridad puedes mejorar,
y eres tú mismo*

Aldous Huxley.

Agraïments

En la realització d'un treball de la magnitud d'una tesis doctoral moltes son les opinions, les idees i l'encoratjament necessaris per tirar-la endavant. Molta gent ha col.laborat en aquest camí i es en aquest punt on m'agradaria expressar la meva gratitud envers ells.

En primer lloc vull agrair als doctors Jesús Eduadro Sueiras i Francesc Medina la seva tasca de direcció i guia d'aquest treball, les idees teòriques i pràctiques que han aportat i la seva tasca de revisió del document escrit.

En segon lloc vull expressar la meva gratitud als membres del grup de catàlisis heterogènia : les doctores Pilar Salagre i Yolanda Cesteros per les ajudes que m'han pogut prestar al llarg d'aquests cinc anys.

Vull agrair molt especialment als Doctors Alvaro Morato, Anton Dafinov, Athanasios Eftaxias, Robert Coll, Silvia Diez, Maxi Markevich, Roger Guimerà, Josep Maria Gastó, Montse Meneses, Xavi Rodriguez i Marc Serra amb qui m'uneix no només una experiència en la recerca sinó també en molts casos una gran amistat.

En aquest capítol vull fer especial èmfasi en l'ajuda que m'han proporcionat n'Alvaro Morato, n'Anton Dafinov i en Xavi Rodriguez en la realització de les tasques experimentals i n' Athanasios Eftaxias per les seves idees i col·laboracions en la realització de la part teòrica de la tesis.

Vull agrair als molts companys i companyes del grup de catàlisis heterogènia, no mencionats anteriorment i que han treballat amb mi, especialment a la Sonia Abelló i l'Illham Kirn pel seu bon humor i la seva ajuda.

A molts altres companys del doctorat la relació dels quals seria extensa per ensenyar-nos a conviure dins la diversitat.

A la molta gent de Tarragona per haver fet d'aquests anys una important experiència vital.

Als meus amics de Barcelona, l'Ignasi, la Sonia, l'Enrique, el Joan, la Maria, el Xavi i el Jordi perquè son els meus amics.

Als meus pares i a en Ferran i l'Anna pel seu ajut.

A la Magda per tot el que em passat junts.

i Resumen.

La reacción de metanol a hidrocarburos es una reacción descubierta a finales de los años 70 por investigadores de la compañía Mobil. Esta reacción tiene que ser catalizada mediante catalizadores de tipo zeolítico, principalmente y originalmente la zeolita ZSM-5. La reacción permite mediante dos deshidrataciones consecutivas el paso de metanol a dimetiléter y el paso de este a hidrocarburos, inicialmente a olefinas ligeras. La reacción es un proceso de refinería que presenta un amplio rango de productos que van desde el metano hasta el dureno. Dependiendo de las variables de reacción (temperatura, velocidad espacial, presión parcial de la alimentación, acidez del catalizador...) la selectividad de la reacción de metanol a hidrocarburos se ve modificada dando diferentes subprocesos tales como el MTG (metanol a gasolinas) o el MTO (metanol a olefinas) entre otros.

El principal problema de la reacción de metanol a hidrocarburos es la desactivación de los catalizadores zeolíticos por formación de coque desactivante en el interior de los poros del catalizador. Este proceso llega a bloquear los poros y a desactivar los centros activos del catalizador disminuyendo e incluso anulando su actividad.

Los fluidos supercríticos presentan una serie de propiedades físicas intermedias entre los líquidos y los gases que los hacen atractivos como medio para realizar una serie de reacciones. Entre estas propiedades se encuentra el aumento de solubilidad con respecto a los gases y el aumento de las propiedades de transferencia de masa en relación con las de los líquidos. Estas propiedades les permiten solubilizar el coque desactivante de reacciones en las que intervienen hidrocarburos entre ellas la isomerización del ciclohexeno, la alquilación de los butenos o la reacción de Fischer-Tropsch.

En este trabajo aplicaremos los fluidos supercríticos en la reacción de metanol a hidrocarburos utilizando como catalizador la zeolita ZSM-5. Con tal objetivo se ha construido un sistema que permite la realización de la reacción a altas temperaturas (hasta 450 °C) y a altas presiones (hasta 140 bar) y se estableció una metodología de análisis mediante cromatografía de gases.

Los pasos seguidos para realizar este estudio han sido primero el estudio de la influencia de la presión sobre diferentes equilibrios termodinámicos, encontrándose que la presión no altera las conversiones teóricas de una manera significativa. El siguiente paso fue intentar encontrar un disolvente para rebajar los puntos críticos. Sin embargo no se encontró ninguno que fuera inerte a las condiciones de la reacción.

En consecuencia se tuvo que trabajar mediante una alimentación de metanol puro, y debido a que en primer lugar este pasa a dimetiléter y agua, se calcularon la temperatura, presión y composición de los puntos críticos de la mezcla mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson para permitir encontrar la región cercana al punto crítico.

Tras evaluar las condiciones experimentales propicias se realizaron una serie de experimentos para determinar la influencia de la presión y la temperatura sobre la conversión del metanol y del dimetiléter. Encontrándose que a medida que aumenta la presión la energía de activación aumenta y el factor de efectividad disminuye con la presión y aumentan por efecto de la temperatura. Esto implica que la transferencia de masa dentro de los poros del catalizador a altas presiones y temperaturas sobre los 320-380⁰C esta parcialmente impedida.

Para determinar el efecto de la presión sobre el tiempo de vida de la reacción se realizaron experimentos a tiempos largos en condiciones de presión atmosférica y cercana a las condiciones supercríticas. Los resultados mostraron una prolongación del tiempo de vida del 400% en condiciones cercanas a la supercrítica. También se mostró que la cantidad de metano generada es mayor a alta presión que a presión atmosférica.

Por último se analizaron mediante análisis de fisisorción, acidez mediante intercambio iónico y análisis elemental los catalizadores utilizados en los experimentos de tiempo de vida en ellos se encontró que el aumento de tiempo de vida observado en condiciones cercanas a las supercríticas provoca una relentización del proceso de coquización que se ve reflejada en una menor disminución del área superficial, del volumen de poro, la acidez de Brönsted del catalizador y una menor cantidad del carbón depositado sobre la superficie del catalizador.

ii Indices.

ii.1. Indice.

<i>i Resumen.</i>	<i>¡Error! Marcador no definido.</i>
<i>ii Indices.</i>	3
ii.1. Indice	3
ii 2. Indice de figuras	6
ii.3. Indice de tablas	10
<i>I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.</i>	11
I.1. Generalidades.	11
I.1.1. Descubrimiento.	11
I.1.2. Importancia Industrial.	11
I.1.2.1. La reacción de metanol a gasolina (MTG).	12
I.1.2.2. El proceso de metanol a eteno (MTE).	14
I.1.2.3. La reacción metanol a olefinas (MTO) y de olefinas a gasolinas y destilados (MOGD).	15
I.2. La química del metanol a hidrocarburos: Mecanística y cinética.	16
I.2.1. Mecanística.	16
I.2.1.1. Generalidades.	16
I.2.1.2. Naturaleza de los hidrocarburos primarios.	17
I.2.1.3. Mecanismo del iluro de oxonio.	18
I.2.1.4. El mecanismo del carbeno.	21
I.2.1.5. El mecanismo mediante radicales libres.	23
I.2.1.6. Mecanismo del iluro de oxonio en superficie.	25
I.2.1.7. Mecanismo por intermedios de hidrocarburos deficientes en hidrógeno.	27
I.2.1.8. Formación de metano y otras reacciones secundarias.	29
I.2.1.9. Oligomerización, homologación y cracking de olefinas.	30
I.2.1.10. Estudios espectroscópicos de la reacción de metanol a hidrocarburos.	31
I.2.2. Cinética.	34
I.3. Catalizador utilizado: La zeolita ZSM-5. Características estructurales que modifican la actividad catalítica.	37
I.3.1. Características estructurales.	37
I.3.2. Acidez del catalizador.	38
I.3.3. Selectividad debida al tamaño y estructura de los poros.	40
I.3.4. Tamaño de partícula del catalizador.	41
I.3.5. Cristalinidad del catalizador.	42
I.3.6. Intercambio iónico e impregnación sobre la zeolita ZSM-5.	42
I.3.7. Substitución isomórfica del silicio en la zeolita ZSM-5.	44
I.4. Variables de proceso que influyen en la actividad y selectividad catalítica.	45
I.4.1. Temperatura.	45
I.4.2. Tiempo de residencia.	45

I.4.3. Presión parcial de metanol.	46
I.4.4. Porcentaje de agua en la alimentación.	46
I.5. Desactivación del catalizador por coquización.	47
I.5.1. La desactivación por coquización.	47
I.5.2. Formación de coque en la zeolita ZSM-5 durante los procesos MTG y MTO.	48
<i>II. Fluidos supercríticos en catálisis heterogénea.</i>	50
II.1. Fluidos supercríticos. Propiedades físicas.	50
II.2. Efectos de las propiedades físicas de los fluidos supercríticos sobre las reacciones químicas.	52
II.2.2. Efecto de la presión en la termodinámica y la cinética de las reacciones químicas efectuadas en medio supercrítico.	52
II.2.3. Discontinuidades en la densidad: Clustering.	53
II.2.4. Comportamiento de fases en mezclas y solubilidad.	54
II.3. Propiedades de los fluidos supercríticos en catálisis heterogénea.	55
II.4. Disminución de la coquización en reacciones catalizadas heterogéneamente en condiciones supercríticas.	57
II.4.1. Isomerización del 1-Hexeno sobre un catalizador de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ .	57
II.4.2. Alquilación del 1-buteno y el isobutano sobre catalizadores sólidos ácidos.	58
II.4.3. Síntesis de Fischer-Tropsch.	60
II.4.4. Reacciones de cracking.	61
<i>III Objetivos</i>	62
<i>IV Materiales y métodos</i>	63
IV.1. Cálculos termodinámicos previos	63
IV.1.1. Cálculo de constantes de equilibrio mediante las funciones de exceso.	63
IV.1.2. Cálculo de constantes supercríticas de mezcla con disolventes	64
IV.1.2.1. Método de Chueh y Praunitz para calcular la temperatura crítica de mezcla.	64
IV.1.2.2. Método de Kreglewski y Kay para calcular la presión crítica de mezcla.	65
IV.1.3. Predicción del equilibrio líquido-vapor y de los puntos supercríticos de la mezcla ternaria metanol-dimetiléter-agua mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson.	67
IV.1.3.1. Ecuaciones del equilibrio líquido-vapor y ecuación cuadrática de Peng-Robinson.	67
IV.1.3.2. Procedimiento de cálculo del equilibrio líquido-vapor.	70
IV.2. Equipo y técnicas experimentales.	71
IV.2.1. Reactivos utilizados.	71
IV.2.2. Equipo experimental	71
IV.2.3. Sistema de seguridad.	75
IV.2.4. Método de operación del sistema a alta presión.	76
IV.2.5. Método Cromatográfico.	78
IV.2.6. Catalizador utilizado.	79
IV.2.7. Preparación de pellets de catalizador.	79
IV.3. Métodos de caracterización.	80
IV.3.1. Difracción de rayos X.	80
IV.3.2. Análisis de acidez por intercambio iónico.	81

ii Índices.

IV.3.3. Análisis elemental. Cantidad de Carbono y relación H/C de los catalizadores usados. _____	81
IV.3.4. Análisis de fisisorción de nitrógeno. Area superficial, volumen de microporo y distribución de tamaño de poro. _____	81
IV.3.4.1. Generalidades. _____	81
IV.3.4.2. Método de Dubinin- Radushkevich (DR) para determinar el área superficial y el volumen de poro en un sólido microporoso. _____	82
IV.3.4.3. Método de Hovarth-Kawazoe (HK) para determinar la distribución de poros en un sólido microporoso. _____	83
V Resultados y discusión _____	86
V.1. Cálculos termodinámicos. Comportamiento de algunos de los equilibrios químicos de la reacción de metanol a hidrocarburos por efecto de la presión y la temperatura. _____	86
V.1.1. Equilibrios modelo de la reacción de metanol a hidrocarburos considerados. _____	86
V.1.2. Efecto de la temperatura sobre las constantes de equilibrio. _____	87
V.1.3. Efecto de la presión sobre las constantes de equilibrio. _____	89
V.1.4. Conclusiones. _____	92
V.2. Búsqueda de un disolvente para realizar la reacción de conversión de metanol a hidrocarburos a altas presiones. _____	94
V.2.1. Requisitos fundamentales de un disolvente. _____	94
V.2.2. Cálculos de las presiones y temperaturas críticas de las mezclas de metanol más disolvente. _____	95
V.2.3. Pruebas de reactividad química de las mezclas con disolventes aromáticos. _____	98
V.2.4. Conclusiones. _____	102
V.3. Cálculo de los equilibrios líquido-gas y de los puntos críticos de la mezcla reaccionante. _____	102
V.3.1. Validación de la metodología para calcular los equilibrios líquido-gas. _____	102
V.3.2. Cálculo del equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria metanol-agua. _____	104
V.3.3. Cálculo del equilibrio líquido-vapor de la mezcla ternaria metanol-dimetiléter-agua. _____	107
V.3.4. Cálculo de la densidad de la mezcla. Variación en función de la composición, temperatura y presión de la mezcla. _____	110
V.3.5. Conclusiones. _____	117
V.4. Aspectos experimentales preliminares. _____	118
V.4.1. Efecto de la presión sobre el catalizador. _____	118
V.4.2. Transferencia de materia externa e interna del lecho catalítico. _____	119
V.4.2.1. Evaluación de la transferencia externa de materia a presión atmosférica _____	119
V.4.2.2. Evaluación de la transferencia interna de materia a 110 bar. _____	121
V.4.3. Evaluación de las condiciones de transferencia de energía. _____	122
V.4.4. Condiciones de la etapa inicial de intercambio del gas inerte en la metodología experimental para trabajar a alta presión. _____	123
V.4.5. Balances de materia. _____	124
V.4.6. Conclusiones. _____	125
V.5. Estudio del comportamiento de la reacción de metanol a olefinas en función de la presión. _____	126
V.5.1. Estudio de las energías de activación en función de la presión. _____	126
V.5.1.1. Evolución de la energía de activación de la formación del dimetiléter. _____	126

V.5.1.2. Evolución de la energía de activación de la formación de los hidrocarburos primarios. _____	129
V.5.2. Estudio del factor de efectividad en función de la presión para la conversión del dimetiléter. _____	133
V.5.3. Productos primarios a alta y baja presión. _____	135
V.5.4. Conclusiones. _____	136
V.6. Tiempos de vida de la zeolita ZSM-5 en la reacción de metanol a olefinas en función de la presión. _____	136
V.6.1 Evolución de la conversión del metanol y el dimetiléter en función de la cantidad de reactivo pasado por el lecho catalítico. _____	136
V.6.2 Evolución de la selectividad en función del tiempo de vida a diferentes condiciones de presión. _____	140
V.6.3. Conclusiones. _____	148
V.7. Análisis de los catalizadores utilizados en el tiempo de vida. _____	149
V.7.1. Análisis elemental. _____	149
V.7.2. Análisis de la acidez por intercambio iónico. _____	150
V.7.3. Análisis de la porosidad por fisisorción de nitrógeno. _____	151
V.7.4. Conclusiones. _____	156
VI Conclusiones _____	158
VII Bibliografía _____	160

ii 2 Índice de figuras

<i>Figura I.1. Esquema del proceso industrial de las reacciones MTG y MTO.</i>	12
<i>Figura I.2. Esquema de una planta piloto industrial para el proceso MTG.</i>	14
<i>Figura I.3. Esquema de la planta piloto para los procesos MTO y MOGD.</i>	16
<i>Figura I.4. Esquema de las reacciones MTO y MTG.</i>	17
<i>Figura I.5. Mecanismo de formación del dimetiléter a partir del metanol.</i>	17
<i>Figura I.6. Mecanismo del iluro de oxonio.</i>	19
<i>Figura I.7. Mecanismo de reacción con intermedios carbenos.</i>	22
<i>Figura I.8. Mecanismo del iluro de oxonio enlazado en superficie.</i>	26
<i>Figura I.9. Esquema del mecanismo por intermedios hidrocarburos deficientes en hidrógeno (hydrocarbons pool mechanism).</i>	28
<i>Figura I.10. Esquema de los canales de una zeolita ZSM-5.</i>	38
<i>Figura I.11. Esquema de la selectividad según los estados de transición</i>	40
<i>Figura I.12. Esquema de tráfico molecular.</i>	41
<i>Figura I.13. Evolución de las especies químicas en la reacción de Metanol a Olefinas en función del tiempo espacial. Condiciones de presión atmosférica y temperatura de 450 °C.</i>	46
<i>Figura II.1. Diagrama de fases de una sustancia pura.</i>	50
<i>Figura II.2. Esquema de los procesos de evolución de la coquización en la isomerización del 1-hexeno y de la extracción de productos olefínicos en la reacción de Fischer-Tropsch en las diferentes fases.</i>	58
<i>Figura IV.1. Esquema de los sistemas de alta y baja presión.</i>	72
<i>Figura IV.2. Esquema del circuito eléctrico y de seguridad del montaje experimental.</i>	75

.....	76
<i>Figura V.1. Evolución de la constante de equilibrio de la formación del dimetiléter a partir de metanol en función de la temperatura a presión atmosférica y a una presión de 95 bar.</i>	87
<i>Figura V.2a. Evolución de la constantes de equilibrio en función de la temperatura a una presión de 95 bar y a presión atmosférica . Constantes de formación del etileno y de formación del propileno</i>	88
<i>Figura V.2b. Evolución de la constantes de equilibrio en función de la temperatura a una presión de 95 bar y a presión atmosférica Constantes de formación del metano y de la ciclación del propileno</i>	89
<i>Figura V.3. Evolución de la constante de equilibrio de la formación del dimetiléter a partir de metanol en función de la presión a la temperatura de 633.2 K</i>	90
<i>Figura V.4. Evolución de la constante de equilibrio de formación del etileno, del propileno, del metano y de la ciclación del propileno en función de la presión a la temperatura de 633.2 K</i>	91
<i>Figura V.5. Mezcla metanol- tolueno. Variación de la presión crítica calculada mediante el método de Kreglowski y Kay y variación de la temperatura crítica calculada mediante el método de Chueh y Prausnitz ambas en función de la composición.</i>	96
<i>Figura V.6. Mezcla metanol- benceno. Variación de la presión crítica calculada mediante el método de Kreglowski y Kay y variación de la temperatura crítica calculada mediante el método de Chueh y Prausnitz ambas en función de la composición.</i>	96
<i>Figura V.7. Mezcla metanol- ciclohexano. Variación de la presión crítica calculada mediante el método de Kreglowski y Kay y variación de la temperatura crítica calculada mediante el método de Chueh y Prausnitz ambas en función de la composición.</i>	97
<i>Figura V.8. Equilibrio de fases de la mezcla metanol-agua a una temperatura de 523K. Diferencia entre puntos experimentales y los valores calculados mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson.</i>	103
<i>Figura V.9. Mezcla metanol- agua. Equilibrio líquido-vapor. Variación de las condiciones de presión, temperatura y composición del punto crítico de la mezcla.</i>	105
<i>Figura V.10. Envolvente de la temperatura crítica en función de la fracción molar de metanol. Diferencia entre el método de Kreglewsky y Kay y la envolvente calculada mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson</i>	106
<i>Figura V.11. Envolvente de la presión crítica en función de la fracción molar de metanol en la mezcla metanol-agua. Diferencia entre el método de Chueh y Prausnitz, y la envolvente calculada mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson</i>	106
<i>Figura V.12. Mezcla metanol- agua-dimetiléter Equilibrio líquido y vapor a) Diagrama de fases a 90 bar y 523 K b) Diagrama de fases a 120 bar y 559 K c) Diagrama de fases a 135 bar y 573 K</i>	109
<i>Figura V.13 Mezcla metanol-agua-dimetiléter Evolución de los equilibrios a medida que aumenta la temperatura a una presión de 90 bar.</i>	110
<i>Figura V.14. Evolución de la densidad molar y de la densidad másica de una mezcla variando a lo largo de una línea con una composición molar de agua constante del 60%, variando la composición molar de metanol y dimetiléter. A una temperatura de 559 °K y a una presión de 120 bar</i>	111

<i>Figura V.16. Evolución de la densidad molar y de la densidad másica de una mezcla variando la composición molar de metanol, dimetiléter y agua a lo largo de la línea de equilibrio de formación del dimetiléter a una temperatura de 559 K y a una presión de 120 bar.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura V.17. Evolución de la densidad molar de una mezcla de composición molar de 20% de metanol, 40% de dimetiléter y 40% de agua en función de la presión a una temperatura de 559 K calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson .y mediante la ecuación de gases ideales.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura V.18. Evolución de la densidad molar y de la densidad en pesode una mezcla de composición molar de 20% de metanol, 40% de dimetiléter y 40% de agua en función de la temperatura a una presión de 120 bar.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura V.19. Difractogramas de Rayos X de las muestras de ZSM-5. Antes de reacción y después de reacción en condiciones cercanas a las supercríticas 110 bar, 360°C</i>	<i>119</i>
<i>Figura V.20. Transferencia de materia externa. Conversión del metanol y del DME en función del peso de catalizador utilizado (zeolita Si/Al =100) a una WHSV de 5.5 h⁻¹y una temperatura de 360°C a una presión de 1 atmos.</i>	<i>120</i>
<i>Figura V.21. Transferencia de materia interna. Efecto del tamaño de pellet utilizado. Conversión del metanol y del DME en función del tamaño de pellet del catalizador utilizado (zeolita Si/Al =100) a una WHSV de 5.5 h⁻¹, a una presión de 110 bar y una temperatura de 360°C</i>	<i>121</i>
<i>Figura V.22. Conversión del metanol en función de la temperatura a presión atmosférica y a 110 bar. Alimentación metanol puro, WHSV igual a 2,92.</i>	<i>127</i>
<i>Figura V.23. Logaritmo de la constante de velocidad aparente de la conversión del metanol a dimetiléter en función del inverso de la temperatura a diversas presiones a 1 bar y 110 bar. Alimentación metanol puro, WHSV igual a 2,92.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura V.24. Conversión del DME en función de la temperatura a diversas presiones. 1 bar, 55 bar, 85bar 110 bar y 135 bar .Alimentación metanol puro, WHSV igual a 2,92.</i>	<i>129</i>
<i>Figura V.25. Logaritmo de la constante de velocidad aparente en función del inverso de la temperatura a diversas presiones. 1 bar , 55 bar, 85bar , 110 bar y 135 bar Alimentación metanol puro, WHSV igual a 2,92.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura V.26. Evolución de la energía de activación de la transformación del dimetiléter en función de la presión.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura V.27. Evolución del factor de efectividad de la reacción de conversión del DME en función de la presión a tres temperaturas 340°C, 360°C y 380°C . Alimentación metanol puro, WHSV igual a 2,92</i>	<i>134</i>
<i>Figura V.28. Conversion del metanol en función de la cantidad de metanol de la alimentación pasado a través del catalizador 1.2 gr de ZSM-5 (Si/Al =100) ,Experimento tiempo de vida 1. P= 2 bar T= 400 °C y WHSV=5.5 h⁻¹Experimento tiempo de vida 2 P=110 bar, T=400 °C WHSV=5.5 h⁻¹ Experimento tiempo de vida 3,P=2 bar T= 400 °C y WHSV 19.6 h⁻¹.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura V.29. Conversion del DME en función de la cantidad de metanol pasado a través del catalizador 1.2 gr de ZSM-5 (Si/Al =100). Experimento tiempo de vida 1. P= 2 bar T= 400 °C y WHSV=5.5 h⁻¹, Experimento tiempo de vida 2 P=110 bar, T=400 °C WHSV=5.5 h⁻¹ Experimento tiempo de vida 3,P=2 bar, T= 400 °C y WHSV 19.6 h⁻¹.....</i>	<i>139</i>

<i>Figura V 30. Rendimiento de cada una de productos y reactivos de hidrocarburos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, 2 bar de presión y WHSV de 5.5 h⁻¹.....</i>	<i>141</i>
<i>Figura V 31 Selectividad de cada una de las especies de hidrocarburos sobre el total de hidrocarburos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, 2 bar de presión y WHSV de 5.5 h⁻¹.....</i>	<i>142</i>
<i>Figura V.32. Rendimiento de cada una de productos y reactivos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, 110 bar de presión y WHSV de 5.5 h⁻¹.....</i>	<i>143</i>
<i>Figura V 33. Selectividad de cada una de las especies de hidrocarburos sobre el total de hidrocarburos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, 110 bar de presión y WHSV de 5.5 h⁻¹.....</i>	<i>144</i>
<i>Figura V.34. Rendimiento de cada uno de los productos y reactivos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, presión atmosférica y WHSV de 19.6 h⁻¹.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura V.35. Selectividad de cada una de las especies de hidrocarburos sobre el total de hidrocarburos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, presión atmosférica y WHSV de 19.6 h⁻¹.....</i>	<i>146</i>
<i>Figura V.36. Rendimiento a olefinas en función de la cantidad de metanol de la alimentación pasado a través del catalizador ZSM-5, 1.2 gr (Si/Al =100) .Experimento tiempo de vida 1. P= 2 bar T= 400 °C y WHSV=5.5 h⁻¹ Experimento tiempo de vida 2 P=110 bar, T=400 °C WHSV=5.5 h⁻¹ Experimento tiempo de vida 3,P=2 bar, T= 400 °C y WHSV 12 h⁻¹.....</i>	<i>147</i>
<i>Figura V.37. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de las muestras utilizadas en los experimentos de tiempo de vida.</i>	<i>152</i>
<i>Figura V.38. Distribución del volumen de microporo en función del ancho de poro mediante la ecuación H-K en la muestra A0 (catalizador fresco).....</i>	<i>154</i>
<i>Figura V.39 Distribución del volumen de microporo en función del ancho de poro en la muestra A1 (catalizador usado en el tiempo de vida a 110 bar , WHSV de 5.5 y temperatura superior de reactor de 400°C).....</i>	<i>154</i>
<i>Figura V.40. Distribución del volumen de microporo en función del ancho de poro mediante la ecuación de H-K en la muestra A2 (catalizador usado en el tiempo de vida a presión atmosférica , WHSV de 5.5 y temperatura superior de reactor de 400°C)</i>	<i>155</i>
<i>Figura V.41. Distribución del volumen de microporo en función del ancho de poro mediante la ecuación de H-K en la muestra A3 (catalizador usado en el tiempo de vida a presión atmosférica , WHSV de 12.2 y temperatura superior de reactor de 400°C).</i>	<i>155</i>

ii.3. Índice de tablas

<i>Tabla II.1. Comparación de las magnitudes de las propiedades físicas de líquidos, gases y fluidos supercríticos.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla IV.1 Valores de los coeficientes de la ecuación 4.3 para los hidrocarburos utilizados como disolventes.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabla IV.2 Valores de los volúmenes molales a una $T_r=0.6 (V_i^*)$ para las sustancias puras empleadas en las mezclas reaccionantes.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla V.1. Condiciones y resultados de la prueba realizada utilizando benceno como cosolvente utilizando ZSM-5 (relación Si/Al =240) como catalizador.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabla V.2. Condiciones y resultados de la prueba realizada utilizando tolueno como disolvente. Utilizando ZSM-5 (relación Si/Al =240) como catalizador.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabla V.3. Valores del parámetro de interacción binarias k_{ij} entre las especies químicas de la mezcla.....</i>	<i>104</i>
<i>Tabla V.4. Evolución de la densidad en función de la presión, la temperatura y la composición de las mezclas.....</i>	<i>116</i>
<i>Tabla V.5 Resumen del balance de materia mediante el agua en un experimento con las siguientes condiciones: $P=110$ bar, $T= 320^\circ\text{C}$ y $\text{WHSV} =2\text{h}^{-1}$ utilizando la zeolita ZSM-5 (relación Si/Al=240).....</i>	<i>125</i>
<i>Tabla V.6. Parámetros obtenidos de las regresiones lineales de la ecuación de Arrhenius para la conversión del metanol a presión atmosférica y a 110 bar.....</i>	<i>129</i>
<i>Tabla V.7. Parámetros obtenidos de las regresiones lineales de la ecuación de Arrhenius a diferentes presiones.....</i>	<i>130</i>
<i>Tabla V.8. Muestras caracterizadas con las condiciones experimentales de cada una.....</i>	<i>149</i>
<i>Tabla V.9. Análisis elemental de carbono e hidrógeno en las muestras resultantes del tiempo de vida.....</i>	<i>150</i>
<i>Tabla V.10. Análisis de la acidez para las muestras resultantes del tiempo de vida mediante el intercambio iónico de los protones.....</i>	<i>151</i>
<i>Tabla V.11. Análisis de área superficial de microporo y volumen de microporo utilizando el método DR para las muestras resultantes del tiempo de vida.....</i>	<i>152</i>

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

I.1. Generalidades.

I.1.1. Descubrimiento.

La reacción de conversión catalítica del metanol a hidrocarburos es conocida desde hace un centenar de años aunque solo era estable en una escala muy reducida de tiempo, los catalizadores utilizados eran haluros de zinc soportados sobre sulfato de alúmina [1].

Fue a principios de los años 70 cuando fue redescubierta por la empresa Mobil, mientras intentaban encontrar compuestos oxigenados a partir de metanol utilizando como catalizador una zeolita ZSM-5. La aparición de los hidrocarburos, en un principio no deseados, dio las primeras pistas sobre la posibilidad de utilizar la reacción de una forma estable. Posteriormente un grupo de Mobil que trabajaba independientemente intentando la alquilación del isobutano con metanol, igualmente sobre ZSM-5, identificó como productos una mezcla de parafinas y aromáticos con un punto de ebullición en el rango de las gasolinas [2-4].

Durante unos veinte años se desarrolló un ingente trabajo de investigación en esta reacción que se ha visto reflejado en más de 400 artículos científicos publicados y una cuarentena de patentes relacionadas con el tema.

Esta reacción se englobaría en un proceso más complejo que incluye la obtención del metanol a partir de gas de síntesis ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$), que a su vez es obtenido por *el steam reforming* del gas natural o la gasificación del carbón [2,5].

I.1.2. Importancia Industrial.

A partir de la reacción de deshidratación del metanol y conversión a hidrocarburos sobre catalizadores zeolíticos, principalmente la zeolita ZSM-5, se desarrolló inicialmente un proceso industrial de refinería para la obtención de gasolinas de alto octanaje a partir de gas natural o carbón. Fue el primer paso en la posterior evolución de un proceso que actualmente permite obtener un amplio rango de hidrocarburos, según sean las condiciones en las que se produce la reacción.

Este proceso fue desarrollado básicamente por Mobil. El proceso incluye la gasificación del carbón o *el steam reforming* del gas natural como principales vías para la obtención de gas de síntesis, a partir del cual se produce el metanol.

A partir de éste se producen tres reacciones:

La reacción de metanol a gasolina (MTG).

La reacción de metanol a eteno (MTE)

La reacción de metanol a olefinas (MTO) y de olefinas a gasolinas y destilados (MOGD) [1].

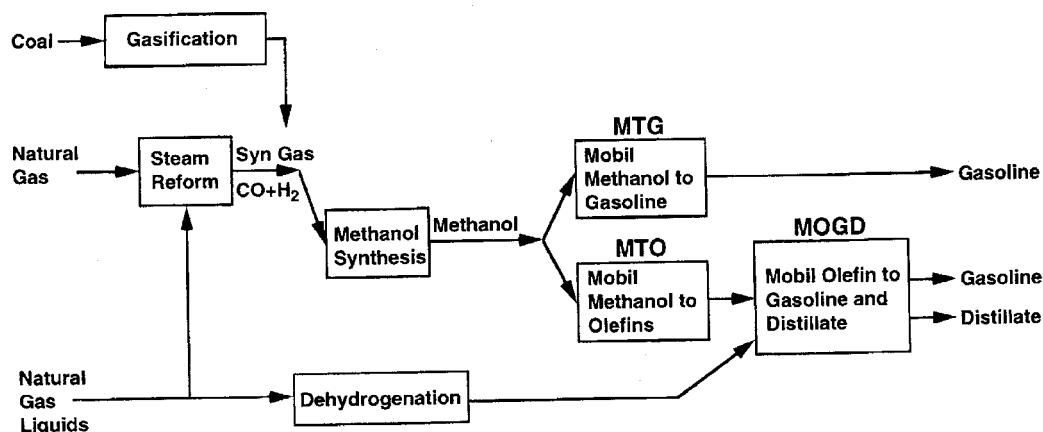


Figura I.1. Esquema del proceso industrial de las reacciones MTG y MTO.
(ref [4])

I.1.2.1. La reacción de metanol a gasolina (MTG).

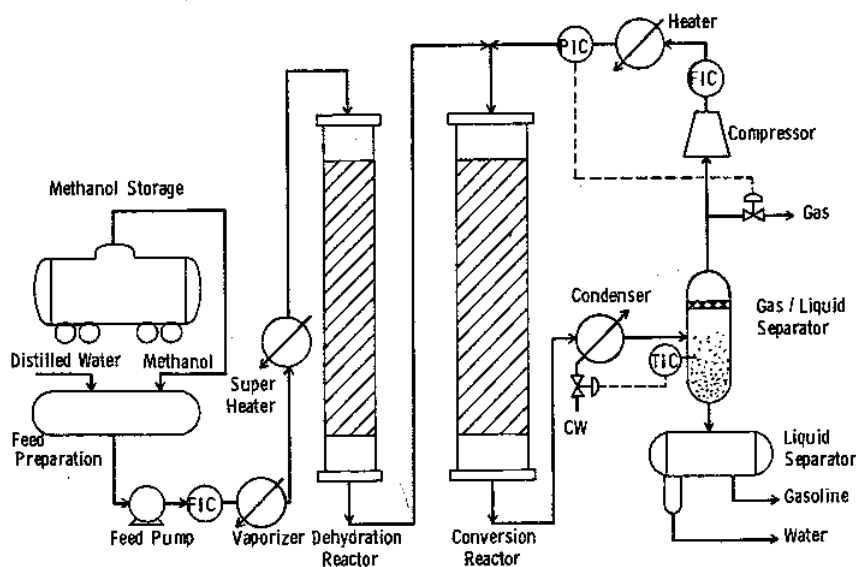
Este proceso es el que ha tenido una implantación comercial más importante, pues existe una planta de producción en Taranaki (Nueva Zelanda) para convertir gas natural en gasolina. La factoría produce desde 1986, 600.000 toneladas/ año de gasolina. El metanol es inicialmente convertido a dimetiléter mediante un catalizador

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Posteriormente el dimetiléter es convertido, con un 100% de conversión, a hidrocarburos mediante una serie de reactores de lecho fijo en paralelo, que operan adiabáticamente a un rango de temperaturas que va de 340 a 407 °C. La reacción de conversión es altamente exotérmica ($\Delta H = -55.7\text{kJ/mol}$).

Para evitar el excesivo calentamiento del reactor se recirculan los productos en forma de gas. La relación de recirculación frente a la de la alimentación es de 9:1. Esta elevada recirculación obliga a trabajar a una presión de reacción media de unos 20 bar, para que se alcance la conversión total del metanol. La recirculación de los productos asegura que la gasolina producida es a la vez altamente aromática y alquilada, y consecuentemente presenta un alto octanaje.

Figura 1.2. Esquema de una planta piloto industrial para el proceso MTG.



(ref [4])

Los productos mayoritarios del proceso MTG son gasolina (85%) y LPG (gases fácilmente condensables, es decir propano, n-butano y isobutano) en una proporción del 13-14%. A diferencia del otro principal proceso de obtención sintética de gasolina, el proceso de Fischer-Tropsch, la presencia indeseable de metano es despreciable. Uno de los productos secundarios de la reacción es el dureno (1,2,4,5-tetrametilbenzeno) [1,2,6,7].

El proceso resulta económicamente factible cuando los precios del petróleo son altos [2].

1.1.2.2. El proceso de metanol a eteno (MTE).

A diferencia del proceso MTG, el cual opera a conversión completa, el proceso MTE es un proceso de conversión parcial, alcanzada recirculando agua y dimetiléter no reaccionado. El proceso también es conocido como *MTC (methanol to chemicals process)*. El proceso se utiliza para obtener productos de química básica como monómeros para el polietileno y el polipropileno.

Este proceso ha sido desarrollado a escala de planta piloto por AECI en Sudáfrica usando como alimentación metanol obtenido a partir del carbón.

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

Los productos del proceso son eteno (35%), propeno (20%) y LPG (13-14%) además de gasolina (35%) y compuestos C₁ como productos secundarios. Para obtener altas selectividades a olefinas es necesario trabajar a conversiones medias, pues a altas conversiones los alquenos se metilan y se aromatizan. El control de la conversión del metanol se consigue con un control esmerado de las presiones parciales de metanol y agua.

A diferencia del proceso MTG, el proceso MTE es mucho más flexible en las condiciones de reacción dependiendo de los productos que queramos obtener [1].

1.1.2.3. La reacción metanol a olefinas (MTO) y de olefinas a gasolinas y destilados (MOGD).

Los requerimientos necesarios para obtener combustibles diesel produjeron una serie de modificaciones del proceso de metanol a gasolinas que llevaron al desarrollo de los procesos MTO y MOGD.

En el proceso MTO, el metanol se hace reaccionar a altas temperaturas (470-515 °C) y en consecuencia los hidrocarburos pesados que se forman en estas condiciones se fragmentan (crackean) para dar productos que principalmente comprenden propeno y buteno. A diferencia del proceso MTE solo una parte muy pequeña de los productos es etileno, aunque el producto secundario principal es la gasolina.

Los productos de la reacción MTO, son posteriormente tratados en una reacción llamada *Mobil's olefine-to-gasoline and distillate process* (MOGD), en este proceso las olefinas oligomerizan por acción del mismo catalizador (zeolita ZSM-5) para formar olefinas de alto peso molecular que se incluyen dentro los combustibles diesel, los destilados o los lubricantes [1-4,6,8].

El proceso MOGD funciona de la siguiente manera: las olefinas reaccionan por oligomerización, por ejemplo a partir del propeno se pueden formar olefinas de C₆, C₉, C₁₂, etc. Estas cadenas largas de olefinas a continuación pueden sufrir una isomerización esqueletal, o más comúnmente una desproporción para producir olefinas intermedias (C₄, C₅, C₇ etc) [8].

El gasóleo producido por el proceso MOGD tiene una densidad menor que los diésels convencionales (0.8 frente a 0.86 gr/ml). Sin embargo permanece dentro de todas las especificaciones para su uso comercial, con un bajo contenido de aromáticos, por lo que emite cantidades inferiores de los mismos durante su combustión [8].

El proceso MTO está en estos momentos listo para su uso comercial, la existencia de una planta experimental en Wesseling (Alemania) que produce unas 4000 toneladas/año parece demostrarlo. Al mismo tiempo la empresa UOP anunció la construcción de una planta de producción de etileno a partir de gas natural con una producción de 250.000 toneladas/año utilizando el proceso MTO realizado con el catalizador SAPO-34.[1-3]

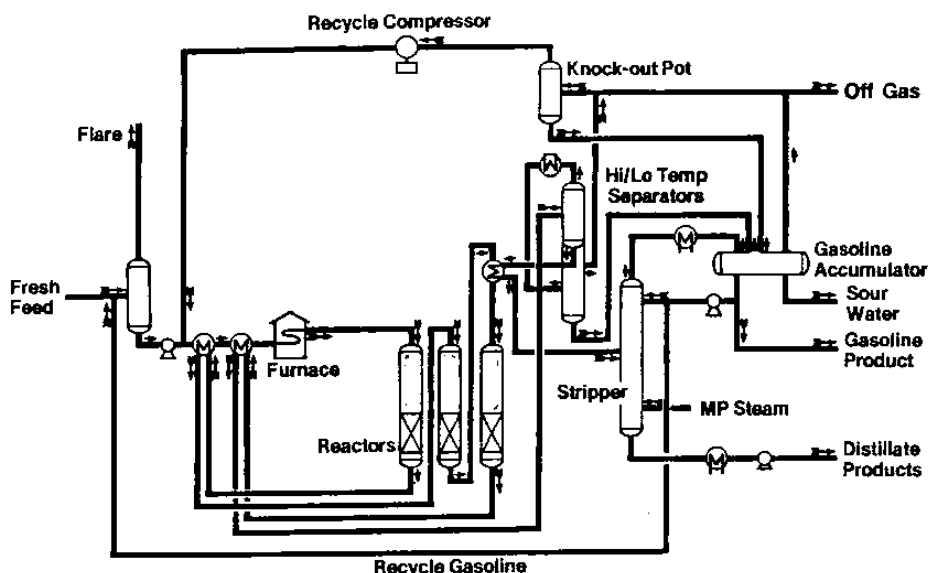


Figura 1.3. Esquema de la planta piloto para los procesos MTO y MOGD. (ref [8])

1.2. La química del metanol a hidrocarburos: Mecánica y cinética.

1.2.1. Mecánica.

1.2.1.1. Generalidades.

El mecanismo básico de la reacción de conversión del metanol en hidrocarburos corresponde a un equilibrio donde el metanol sufre una primera deshidratación, produciéndose el dimetiléter. La mezcla resultante formada por metanol, agua y dimetiléter a su vez se vuelve a deshidratar y se forma el enlace C-C dando olefinas ligeras. En la última etapa de la reacción, las olefinas ligeras se convierten en parafinas, aromáticos, naftalenos y olefinas más pesadas. La selectividad de esta última etapa viene dada por las condiciones en las cuales se produce la reacción [1,2,9].

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

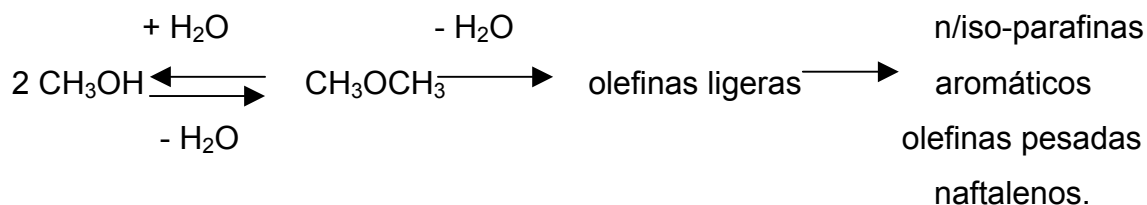


Figura I.4. Esquema de las reacciones MTO y MTG.

Existe un consenso general sobre el mecanismo de la primera etapa que consiste en la presencia de una especie intermedia: un metoxil protonado situado en la superficie del catalizador. Esta especie sufre un ataque nucleofílico del metanol produciendo dimetiléter y agua [10,11].

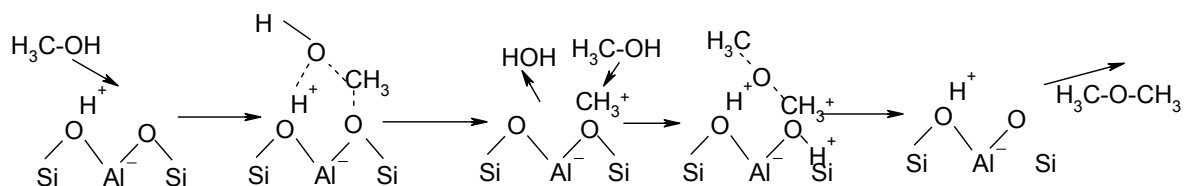


Figura I.5. Mecanismo de formación del dimetiléter a partir del metanol.

El mecanismo de la tercera etapa ocurre por el mecanismo clásico de los iones carbenos con la transferencia simultánea de hidrógeno [12].

Sin embargo el mecanismo de la segunda etapa, con la formación del enlace C-C, así como la naturaleza de los productos primarios de la reacción, han sido largamente discutidas y diversos han sido los mecanismos propuestos [1].

Puesto que la unanimidad respecto a alguno de ellos no ha sido lograda, a continuación se resumirán los mecanismos más significativos.

I.2.1.2. Naturaleza de los hidrocarburos primarios.

La reacción de metanol a hidrocarburos produce un rango muy amplio de productos, según sean las condiciones de reacción. Sin embargo para dilucidar el mecanismo de

reacción es necesario saber cuales son los productos primarios de la reacción. A partir de los mismos se formarán todos los demás productos.

Haag *et al.* [13] investigaron los productos primarios sobre zeolitas ZSM-5 con un alto porcentaje de sílica y en condiciones de reacción en las cuales se obtenían conversiones muy bajas (entre el 0.2-0.5%). En estas condiciones el principal hidrocarburo obtenido es metano. Debe, pues, considerarse éste como un producto primario aparte de las olefinas.

Una de las características de la reacción de metanol a hidrocarburos es que la conversión de productos primarios a secundarios es mucho más rápida que la formación de estos productos primarios. Así pues es necesario la extrapolación de los datos obtenidos basados en las relaciones de etileno/propileno para determinar cual de ellos es el primario, o la relación primaria que existe entre ellos inicialmente. Haag *et al.* [13] desarrollaron este método y encontraron que los productos primarios eran etileno y metano.

Sin embargo Espinoza y Mandersloot [14] criticaron este método diciendo que la relación etileno / propileno dependía de la relación metanol / dimetiléter de los productos y no de la conversión.

Aunque los métodos de extrapolación fueran discutidos en esta reacción, Chu y Chang [15] también afirmaron que el producto primario que contenía un enlace C-C era el eteno.

Posteriormente Hutchings *et al.* [16] utilizaron una observación hecha por Chang y Silvestri [3] que vieron que otros productos oxigenados (alcoholes, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos) podían ser convertidos, sobre la zeolita ZSM-5, en hidrocarburos. Utilizando una alimentación menos reactiva que el metanol se encontró que los hidrocarburos primarios eran eteno y metano, tal como habían observado Haag *et al.* [13].

1.2.1.3. Mecanismo del iluro de oxonio.

Los iluros son compuestos químicos con la fórmula $R_nX^+ - CR'_2$ donde X es un heteroátomo. Los iluros más conocidos son los de fósforo, nitrógeno o azufre que son utilizados en síntesis orgánica. Normalmente se obtienen mediante la α -desprotonación de las sales de "onio" (fosfonio, amonio, sulfonio...)[17].

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

El mecanismo del iluro de oxonio fue propuesto por dos grupos diferentes trabajando en diferentes catalizadores: Van der Berg sobre la zeolita ZSM-5 [18] y Olah *et al.* [19] sobre $WO_3/\gamma-Al_2O_3$. En ambos casos se postula que el dimetiléter interacciona con un sitio ácido de Brønsted del catalizador sólido para formar un ion dimetiloxonio, adsorbido (no enlazado) sobre el catalizador, el cual reacciona con otra molécula de dimetiléter para formar un ion trimetiloxonio (TMO). Éste a su vez es desprotonado por un sitio básico del catalizador para formar un iluro de metiloxonio enlazado con el sitio básico de la superficie del catalizador.

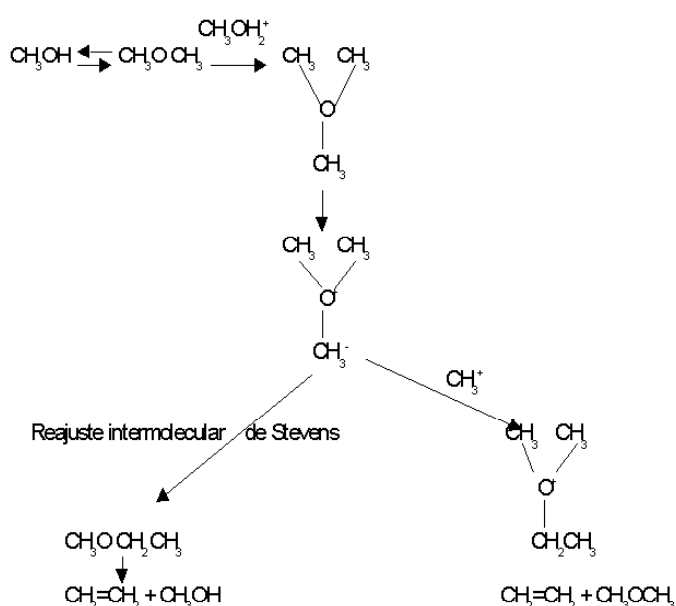


Figura 1.6. Mecanismo del iluro de oxonio.

A continuación se produce un reajuste intramolecular de Stevens resultando la formación del metil etil éter (esta vía es la llamada intramolecular). También se puede producir por una vía paralela una metilación intermolecular de la cual también resulta el metil etil éter. A partir de aquí en ambos casos el etileno se produce mediante una β -eliminación del protón y la formación del enlace C-C [18-19].

Las primeras evidencias a favor del mecanismo del iluro fueron proporcionadas por los experimentos de Mole [20,21] que consistían en la reacción de mezclas de metanol con agua deuterada sobre HZSM-5. Mole observó que el porcentaje de incorporación del deuterio en los productos eteno y dimetiléter era proporcional a la conversión e indicaba que existía un intermedio de reacción común para ambos productos, en consecuencia podía ser explicado el intercambio del deuterio dentro del grupo metilo

En la época que se formuló la propuesta de Van der Berg y de Olah no se conocía la existencia de los iluros de oxonio. Esta propuesta aceleró el esfuerzo investigador para definir la química de estos intermedios [17,22,23]. Olah *et al.* [23] investigaron la reacción del diazometano con éteres dialquílicos utilizando especies marcadas isotópicamente. De la distribución isotópica de las especies concluyeron que el proceso era mucho más probable por la vía de la metilación intermolecular.

La primera evidencia clara que podía existir un intermedio de tipo iluro de oxonio fue descrita en 1984 por Rimmelin *et al.* [24] que demostró que el 2,2,6,6-tetrametilpiperidilíto, una base fuerte no nucleofílica e impedida, podía reaccionar con el trimetiloxonio (TMO) para formar etilmetileter, así como hidrocarburos C_2 - C_4 . De estos resultados Rimmelin *et al.* [24] concluyeron que confirmaban la viabilidad del trimetiloxonio como intermedio.

Aunque Rimmelin puso la evidencia experimental para defender la premisa básica del mecanismo del trimetiloxonio, debe hacerse referencia que la forma protonada de la zeolita ZSM-5 es un ácido fuerte y por consiguiente su base conjugada debe ser débil, así es muy improbable que tenga la basicidad requerida para desprotonar un intermedio como el trimetiloxonio no enlazado.

La fortaleza de la base conjugada de la zeolita que actúa como catalizador, parece ser, pues, la pieza clave para determinar si el mecanismo en cuestión puede ser factible.

Hunter y Hutchings [25] aproximaron esta cuestión intentando clarificar si una de las mitades Al-O en una estructura zeolítica es básica o nucleofílica en su reacción con el trimetiloxonio. En estos experimentos utilizando tetraisopropóxido de aluminio y litio ($LiAl(Opr^i)_4$) como modelo para un sitio zeolítico básico en el cual los grupos isopropóxido actúan como grupos sililoxi. La reacción del tetraisopropóxido de aluminio y litio con $TMO^+ SbCl_6^-$ solo da productos procedentes o de la metilación del isopropóxido o de los ataques nucleofílicos del cloruro, no encontrándose productos resultantes de la formación del iluro en cantidades significativas. De estos estudios se concluyó que la unidad Al-O, no es ni suficientemente básica para desprotonar la sal de trimetil sulfonio ni suficientemente nucleofílica para desmetilar el trimetilsulfónio, por lo tanto es poco factible que se forme el iluro intermedio.

Otra evidencia en contra del mecanismo del iluro es la reactividad relativa de reactivos que contienen sulfuro y oxígeno. Como se publicó inicialmente por Chang y Silvestri [3] la reactividad del CH_3SH es menor que el CH_3OH en condiciones de reacción comparables. Estudios posteriores de Hutchings *et al.* [26] demostraron lo mismo entre

1 La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

el $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ y el $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Si el ion TMO actúa como fuente del iluro en la reacción de conversión del metanol, entonces se asume la desprotonación del mismo como la velocidad limitante, si sustituimos el oxígeno por un sulfuro esperaríamos un incremento en la reactividad, la cual no se observa.

Hunter y Hutchings [27] concluyeron que si existía la formación del ión TMO procedente del metanol en la estructura zeolítica, su función sería principalmente la de agente metilante y no la de precursor de un iluro.

Hellring y Chang [28] confirmaron posteriormente que la base conjugada de la zeolita ZSM-5 es más nucleofílica que básica en su reacción frente a agentes metilantes. Ellos sintetizaron TMO-ZSM-5 y visualizaron mediante ^{13}C -RMN de estado sólido su descomposición a temperatura ambiente. La muestra se descompuso primero a metil-ZSM-5 y $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ fisisorbido confirmando que el trimetiloxonio actúa, enfrente la zeolita H-ZSM-5 como agente metilante.

Estudios posteriores de Forrester y Howe utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) in situ [29,30], confirmaron la formación de especies del tipo metil-oxonio (p.e. metil-ZSM-5) anteriores a la formación del enlace C-C. Estos compuestos indicaron que la teoría del iluro de oxonio adsorbido a la superficie es muy difícil que se produzca, pero que probablemente existirían las especies iluro ligadas químicamente a la superficie del catalizador, como veremos posteriormente.

1.2.1.4. El mecanismo del carbeno.

Basado en las conclusiones extraídas por Venuto y Landis [12] sobre la reactividad de alcoholes sobre aluminosilicatos, actuando de catalizadores, el mecanismo fue propuesto por Swabb y Gates [32].

Este implica la α -eliminación de agua en el metanol con la ayuda de la acción concertada de los sitios ácidos y básicos de la zeolita, así el sitio ácido interacciona con el grupo hidroxilo, mientras el sitio básico interacciona con el protón del metilo, con lo cual resulta un carbeno y el agua eliminada, el cual por polimerización produciría las olefinas, o bien por inserción del carbono sp^3 en los enlaces C-H produciría dimetiléter o metanol.

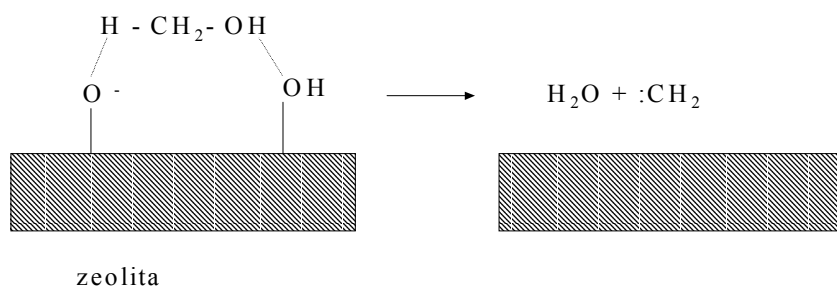


Figura I.7. Mecanismo de reacción con intermedios carbenos.

Salvador y Klading [11] reafirmaron el mecanismo sobre la zeolita Y, encontrando que los carbenos podrían ser generados mediante la descomposición de los metóxidos formados a partir de la quimisorción del metanol encima de la zeolita Y.

Chang y Silvestri [3] también encontraron que para la zeolita HZSM-5 el camino de la α -eliminación de agua por la acción concertada de los sitios ácidos y básicos de la zeolita podría ser el camino indicado para la reacción. También concluyeron que la polimerización de los carbenos era más improbable que la inserción del carbeno en el enlace C-O del metanol o del dimetiléter en la formación del enlace C-C.

Chang y Chu [16] proporcionaron una evidencia indirecta de la naturaleza de la especie intermedia. El experimento consistió en atrapar la especie intermedia C_1 , procedente de metanol marcado isotópicamente con ^{13}C , mediante propano no marcado en condiciones de reacción en las cuales el propano no era reactivo. El análisis de las distribuciones isotópicas llevó a Chang y Chu a la conclusión de que la inserción de un carbeno en el enlace C-H del propano era factible.

Sin embargo posteriormente Dass *et al.* [32] observaron que la relación iso/n butano decrecía con la adición de propano en la alimentación de metanol. Este hecho era debido, según los autores, a la reacción de los propanos que daba como resultado butanos lineales (de hecho contradecía una de las premisas del experimento de Chang y Chu [16] por la cual el propano no era reactivo en sus condiciones de operación y solo podía ser transformado a butanos mediante metilación o inserción).

Otro intento de modelar el comportamiento del carbeno como un posible intermedio de reacción fue realizado por Lee y Wu [33]. Se utilizó diazometano como fuente de carbenos. El CH_2N_2 da eteno en ausencia de catalizador, pero cuando se hace reaccionar sobre ZSM-5, la presencia de hidrocarburos aumenta significativamente. De hecho el aumento de la acidez de la zeolita ZSM-5 incrementa substancialmente la

1 La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

proporción de hidrocarburos en los productos de reacción. Lee y Wu concluyeron que los resultados indicaban que un carbeno estabilizado en la superficie del catalizador podría ser el responsable de la formación del enlace C-C.

Olah *et al.* [34] intentaron, infructuosamente, inducir la inserción de un carbeno singlete en un enlace C-O de una sal de trimetiloxonio. Ante tal fracaso y también tomando en consideración que la formación del carbeno directamente del metanol es muy endotérmica, los autores consideraron el mecanismo como no válido.

Hunter y Hutchings [35,36] proporcionaron evidencias en contra la presencia de especies intermedias de tipo carbeno libre. Demostraron que utilizando una alimentación de metanol e hidrógeno sobre una zeolita ZSM-5 y sobre $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ en un amplio rango de condiciones de reacción no se observaba un cambio significativo en la selectividad a metano. Si se supone la presencia de intermedios de tipo carbeno libre, estos tendrían que reaccionar con el hidrógeno para formar metano. La ausencia de reacción era un claro indicio de la ausencia de intermedios de tipo carbeno.

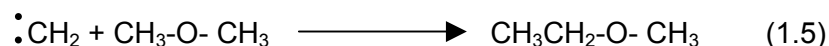
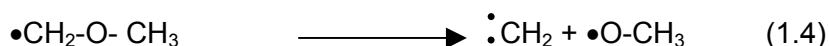
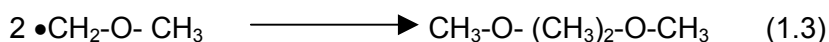
De todas maneras todas las evidencias en contra del carbeno, se basan en la presencia de carbenos libres en fase gaseosa, mientras el carbeno asociado a la superficie del catalizador propuesto por Lee y Wu [33] podría mostrar una reactividad diferente a los carbenos libres en fase gas.

1.2.1.5. El mecanismo mediante radicales libres.

Se sabe que el dimetiléter puede descomponer a altas temperaturas formándose radicales metilo. La tentación de establecer un mecanismo que funcionase mediante radicales libres ha planeado desde el inicio sobre esta reacción [1].

Clarke *et al.*[37] utilizando la resonancia electrónica de spin (ERS) con un reactivo trampa para radicales con spin desapareado (la α -fenil N-t-butilnitrona) detectaron la presencia de radicales libres en la reacción de dimetiléter en HZSM-5. Clarke *et al.* sugirieron que la formación de los radicales se debía a las interacciones entre el dimetiléter y los defectos cristalinos del sólido. Estos radicales se supuso que eran $CH_3OCH_2\cdot$ y se propusieron tres mecanismos de formación de los mismos, los cuales se visualizan en las ecuaciones desde la 1.1. hasta la 1.5.

Simultáneamente Choukroun *et al.* [38] encontraron que el dimetiléter dimerizaba mediante radicales cuando se utilizaba como iniciador el difluoruro de peroxodisulfito($(FSO_3)_2$) en ácido fluorosulfúrico, dando como productos dimetoxietano. Este resultado confluía con uno de los mecanismos propuestos por Clarke *et al.*[38], exactamente la ecuación 1.3.



Hunter y Hutchings evaluaron las propuestas de Clark, en particular la generación de carbeno mediante la descomposición del radical metoximetileno (ecuación 1.5). Los experimentos realizados con alimentaciones de metanol con oxígeno o hidrógeno [35,36,39] parecen demostrar que este camino de reacción no es válido.

En una serie de experimentos [40] hicieron reaccionar dimetiléter con un iniciador de radicales, el peróxido de dibencilo soportado sobre celita, y sobre Na-ZSM-5. Bajo todas las condiciones probadas solo se obtenía dimetoxietano (ecuación 1.3). Aunque esto indicaba que los radicales metoximetileno se habían formado, la ausencia de otros productos, en particular etanol, fue considerada una evidencia en contra de que la vía de la fragmentación, recombinación del radical metoximetileno (ecuación 1.5), fuera el mecanismo viable para la formación del enlace C-C.

La reacción del dimetoxietano en H-ZSM-5 [40] produce productos diferentes que la reacción del metanol o el dimetiléter sobre el mismo catalizador. Esto indica que la ecuación 1.2 no es válida, pues el dimetoxietano no es un precursor del etileno.

Los siguientes experimentos realizados por el mismo grupo [35,39] consistieron en observar las perturbaciones que se producían en la reacción de conversión del metanol cuando se introducían dos radicales π estables, la molécula de oxígeno y el óxido nítrico, el primero es un diradical mientras el segundo es un monoradical. Así que la reacción con los radicales del O_2 no produciría una disminución de los radicales libres mientras el radical NO sí que lo haría. Cuando se utilizó el catalizador ZSM-5, pequeñas dosis de oxígeno molecular introducido junto la alimentación de metanol o dimetiléter se produjo una desactivación del catalizador rápida e irreversible. Cuando se introdujo el óxido de nitrógeno no hubo cambio aparente sobre la zeolita. La

La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

conclusión que se extrajo es que los radicales podían atacar a una de las especies intermedias formadas sobre el catalizador, conclusión que no presuponía que el mecanismo fuera radicalario.

1.2.1.6. Mecanismo del iluro de oxonio en superficie.

Ono y Mori [41] utilizando metanol deuterado, observaron experimentalmente mediante la formación de grupos metiloxonio en superficie y propusieron un mecanismo basado en esta especie intermedia.

El mecanismo es el siguiente:

El grupo O-H de la superficie de la zeolita se metila para formar la especie intermedia metil oxonio. Este a su vez se desprotona para dar el metileno iluro de oxonio. El cual es isoelectrónico con un carbeno asociado a la superficie. La metilación posterior da como resultado el enlace inicial C-C [41].

Tal como se indicaba en el apartado del mecanismo del iluro de oxonio. Forrester y Howe utilizando espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) in situ [29,30], confirmaron la formación de especies del tipo metil-oxonio (p.e. metil-ZSM-5) anteriores a la formación del enlace C-C.

Hellring y Chang [28] confirmaron la existencia del metil iluro ya que sintetizaron TMO-ZSM-5 y visualizaron mediante ^{13}C - RMN de estado sólido su descomposición a temperatura ambiente. La muestra se descompuso primero a metil-ZSM-5 y $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ fisisorbido, confirmando que el trimetiloxonio actúa enfrente la zeolita H-ZSM-5 como agente metilante.

Hutchings y Hunter, [26,27,35], como se ha explicado en el apartado del mecanismo del iluro de oxonio, hicieron experimentos con diferentes agentes metilantes, obteniendo una distribución de productos muy similar en su reacción con la zeolita ZSM-5, concluyendo que estos reactivos metilaban el sitio activo de la zeolita dando el intermedio metiloxonio.

Todos los resultados anteriores confirmaban experimentalmente la formación de una especie intermedia, el metiloxonio, enlazada con la superficie del catalizador. Todas las hipótesis anteriores se habían basado o bien en intermedios asociados (adsorbidos) en el catalizador, casos del iluro de oxonio y de los carbenos, o bien en especies libres, caso del mecanismo por radicales. Este es el primer mecanismo en el que se encontró experimentalmente el intermedio de reacción.

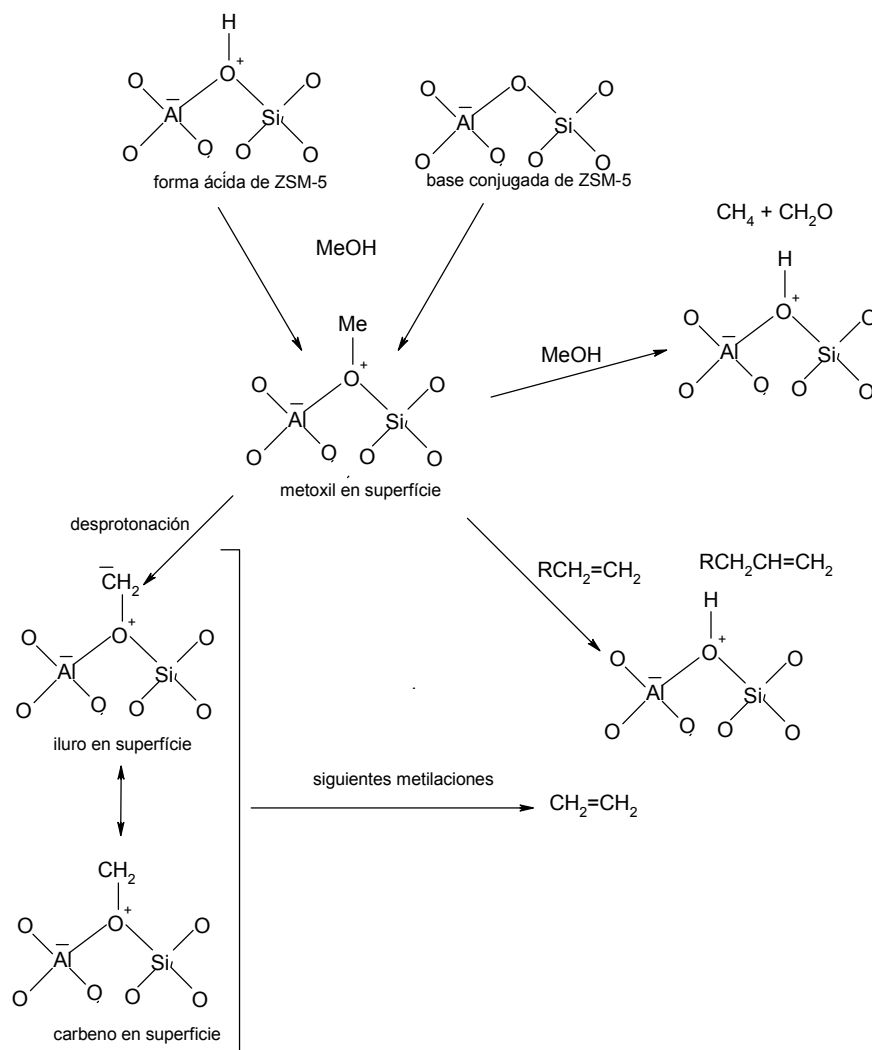


Figura 1.8. Mecanismo del iluro de oxonio enlazado en superficie.

Como comprobación del mecanismo se realizó la reacción de un agente productor de metiloxonios o carbenos enlazados en superficie, diazoacetato de etilo (N₂CHCO₂Et) sobre la zeolita ZSM-5 [42]. La reacción de diazometano sobre la misma zeolita ya había sido realizada por Lee y Wu [33] pero esta reacción tiene muchos problemas con la descomposición térmica del reactivo, por lo que los productos de reacción no son necesariamente los de la reacción catalítica. Con el diazoacetato de etilo la reacción da una gran variedad de hidrocarburos, con lo que se comprueba que se forma el metiloxonio como intermedio.

Aunque el mecanismo explica la formación de etileno, la formación de metano queda aún por explicar (como veremos en un siguiente apartado), así como la gran variedad de productos obtenidos en la reacción según las condiciones experimentales, los productos primarios etc. Los experimentos realizados por Mole [21] y Ono [41] con una

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

mezcla de la alimentación compuesta por metanol y agua deuterada indicaban un intercambio de hidrógenos en el metil oxonio enlazado en la superficie del catalizador.

Otro punto a favor del mecanismo en cuestión es que el intermedio metil oxonio enlazado al catalizador, es que la adición de oxígeno bimolecular en la alimentación produciría formaldehído [43], efecto que es observado experimentalmente [35,39].

Otros investigadores [44,45] soportaron esta teoría al establecerse una dependencia lineal entre la cantidad de hidrocarburos formados y la acidez de Brønsted, cuando más sitios ácidos de Brønsted, más posibles intermedios metil oxonios se pueden formar, por tanto más enlaces C-C se forman.

Quedaba, sin embargo, por resolver la cuestión de si la basicidad de los sitios básicos de la zeolita es suficiente para arrancar el protón del metiloxonio enlazado en superficie para formar el iluro también enlazado en superficie. Sin embargo unos recientes estudios cinéticos realizados por Park y Froment [46,47] utilizando una modelización computacional basado en los pasos elementales de las reacciones implicadas en la conversión de metanol sobre la zeolita. De los múltiples mecanismos probados el que se acerca más a los resultados experimentales es el basado en una especie metoxi en superficie, a la cual se le arranca un protón mediante un sitio básico de la zeolita para producir el iluro en superficie.

1.2.1.7. Mecanismo por intermedios de hidrocarburos deficientes en hidrógeno.

Conocida también como *hydrocarbon pool mechanism*, se basa en la presencia de especies adsorbidas en la superficie del catalizador del tipo CH_x donde x tiene valores entre 0 y 2. Estas especies tendrían muchas características similares a las del coque que se forma en estas reacciones. Se trata de un mecanismo en paralelo que forma los diferentes hidrocarburos simultáneamente a partir de estas especies adsorbidas y no por adición de un carbono más sobre un hidrocarburo (o especie intermedia) con un número de carbonos inferior.

El mecanismo fue propuesto por Dahl y Kolboe [48] estudiando la conversión de metanol a hidrocarburos aplicando como catalizador el SAPO-34 y como alimentación metanol marcado con ^{13}C y eteno no marcado. Los autores demostraron que la mayoría del propeno se formaba directamente del metanol, y no se producía la inserción del metanol marcado en el eteno. Por otra parte se demostró que el eteno no procedía tampoco del posible craking de hidrocarburos superiores, sino que era un producto primario que permanecía inerte una vez formado.

Este mecanismo está basado en otro mecanismo anterior, también en paralelo propuesto por Cormerais *et al.* [49] llamado “*rake mechanism*” (mecanismo del rastrillo) en el cual se decía que los carbenos eran el intermedio entre las especies oxigenadas y las olefinas. En cuanto al crecimiento de las cadenas de hidrocarburos de la reacción, este era debido a las especies adsorbidas en el catalizador, las cuales no eran hidrocarburos deficientes en hidrógeno, sino éteres de los hidrocarburos que se formaban posteriormente.

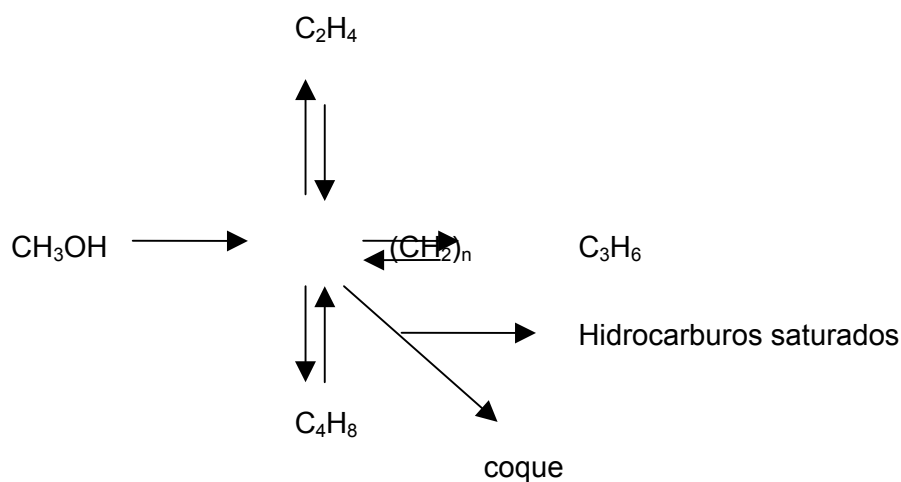


Figura 1.9. Esquema del mecanismo por intermedios hidrocarburos deficientes en hidrógeno (*hydrocarbons pool mechanism*).

Los autores creen que el mecanismo de la reacción es que estas especies adsorbidas (hidrocarburos deficientes en hidrógeno) están continuamente adsorbiéndose en forma de oxigenados y desorbiéndose en forma de hidrocarburos (olefinas). Este proceso se sostiene experimentalmente por el hecho que en los estudios isotópicos realizados [48,50] los propenos y butenos formados durante la reacción muestran una distribución isotópica entre ^{13}C y ^{12}C aleatoria. Esta distribución aleatoria podría también darse en el caso de que los propenos y butenos se adsorbieran y se isomerizaran isotópicamente más rápidamente de lo que lo hace el eteno.

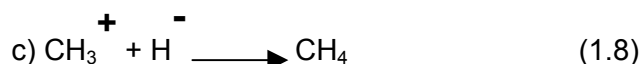
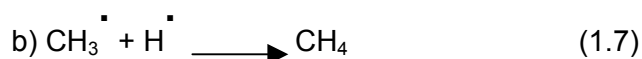
La teoría de Kolboe *et al.* formulada para el catalizador SAPO-34 se ha aplicado posteriormente a otros catalizadores en la reacción de metanol a hidrocarburos como las zeolitas ZSM-5, beta y mordenita [51,52].

En resumen de las investigaciones de Kolboe, primeramente basadas en el catalizador SAPO-34 pero posteriormente ampliadas a otros catalizadores, se extrae la conclusión que las distribuciones isotópicas no son compatibles con el hecho de que se forme un enlace C-C a partir de un C_1 más otro como preconizaban las teorías anteriores. Sin embargo tampoco explica la formación de metano.

1.2.1.8. Formación de metano y otras reacciones secundarias.

La formación de metano no ha sido tan estudiada como la mecánica de formación de las olefinas primarias. Sin embargo el metano es el producto que se da en mayores proporciones a bajas conversiones, así como cuando el catalizador se desactiva tal como describe Haag *et al.* [13], por consiguiente cualquiera que sea el mecanismo de la reacción de formación de metanol a partir de hidrocarburos, este debe incorporar la formación de metano.

La formación de metano debe seguir uno de los siguientes caminos:



Considerando las posibles especies intermedias de los mecanismos de reacción para la conversión de metanol descritos anteriormente solo existen las tres vías de las ecuaciones anteriores para formar metano.

La posibilidad que se dé la reacción entre el carbeno metileno (ecuación 1.6) fue descartada por Hunter y Hutchings [35,39] pues comprobaron que la adición de hidrógeno molecular no aumentaba la formación de metano en detrimento de la formación de hidrocarburos de más alto peso molecular.

La posibilidad de que el camino de reacción sea el radicalario (ecuación 1.7) también parece remota, pues la reacción de metanol con óxido nítrico y oxígeno, especies químicas que pueden formar radicales, sobre la zeolita ZSM-5 no parece alterar la distribución de productos de la reacción [35,36].

El tercer caso (ecuación 1.8) implica la donación de un hidruro a la especie intermedia metiloxonio, especie que se sabe que está presente en el paso anterior a la formación de los hidrocarburos [38].

Hutchings *et al.* [35] realizaron esta reacción incorporando cicloheptatrieno, un buen donador de hidruros, y encontraron que la formación de metano se duplicaba.

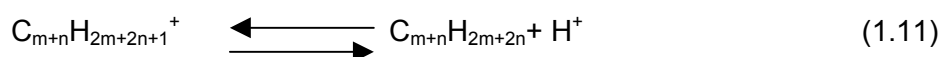
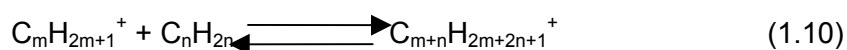
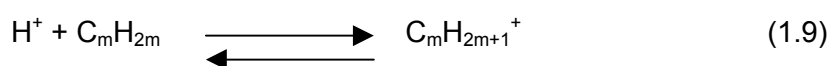
Estudios teóricos realizados por Mole [20] indicaron que el metanol en fase gas puede dar hidruros en una superficie zeolítica, dando así argumentos a la tercera vía.

El ion metiloxonio que según el mecanismo del iluro puede ser visto como el intermedio central en la formación de todos los hidrocarburos, reacciona con todos los productos de la reacción, ya sean primarios o secundarios. Cuando en un estado inicial domina el metanol, este reacciona con el ión metiloxonio y forma metano mediante la vía del hidruro. Posteriormente se da la formación de eteno mediante la competición entre la desprotonación del metiloxonio en superficie [26,27] y la abstracción de un átomo de hidrógeno [53] por vía de una molécula de metanol en fase gas. Así el intermedio de reacción metiloxonio puede, o bien reaccionar con el metanol en cuyo caso se forma el metano, o bien con el eteno en cuyo caso se produce la metilación dando hidrocarburos superiores.

1.2.1.9. Oligomerización, homologación y cracking de olefinas.

Una vez revisado el tema más controvertido en la mecanística de la reacción de transformación del metanol, la pregunta que se hace es como es que la reacción da un abanico tan grande de productos, que según los mecanismos clásicos (no incluye el *hydrocarbon pool*), se producen por oligomerización, homologación, *cracking* y ciclación de las olefinas formadas primariamente.

Cuando se hacen reaccionar olefinas sobre el catalizador zeolítico ZSM-5, las olefinas sufren procesos de transferencia de hidruros, sufriendo una rápida protonación y consecuentemente se producen las siguientes reacciones de oligomerización [20].



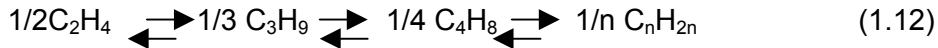
Los intermedios carbeno de las reacciones pueden sufrir reajustes dando productos más o menos ramificados. La cantidad de productos ramificados depende del grado de control cinético de la oligomerización.

Las anteriores reacciones se producen incluso a temperatura ambiente sobre la zeolita ZSM-5 [54]. En consecuencia, si la reacción se produce a menos de 300 °C , donde no hay *cracking* , los canales de la zeolita resultan rápidamente bloqueados por los oligómeros, produciéndose, entonces, la reacción sobre la superficie de la zeolita y

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

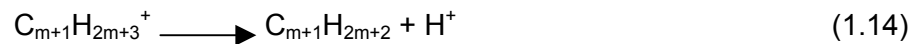
consecuentemente la selectividad debido a forma y tamaño de los canales de la zeolita no se produce [20].

Cuando la temperatura es superior a 300°C se establece sobre la zeolita ZSM-5 un casi-equilibrio entre las olefinas

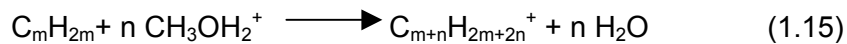


Parece sin embargo que el etileno no participa en este casi-equilibrio que se establece entre las olefinas, pues es la menos reactiva de todas ellas. En este equilibrio un aumento de presión favorece las olefinas más pesadas y los aumentos de temperatura las más ligeras (se produce *cracking*) [20].

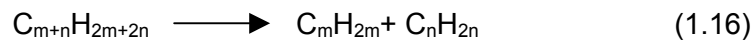
La homologación de olefinas ha sido propuesto por varios autores [12] como mecanismo de formación de los hidrocarburos superiores de esta reacción. La homologación se produciría mediante un mecanismo de metilación electrofílica. La especie metilante podría ser el metanol protonado, el dimetiléter protonado o grupos metilo ligados al resorte zeolítico.



Repetido n veces:



Produciéndose *cracking*:



Las evidencias directas del mecanismo de homologación no son fáciles de obtener, pues las reacciones entre moléculas de olefinas se producen más fácilmente. Hay casos de obtención de hidrocarburos C_7 a partir de hexeno y metanol marcado con ^{13}C , la proporción de heptenos marcados con el ^{13}C obtenidos resulta en una proporción mayor a la media [55]. Parece que las olefinas producidas por homologación serían olefinas con un número mayor de carbonos que las producidas por oligomerización.

1.2.1.10. Estudios espectroscópicos de la reacción de metanol a hidrocarburos.

La complejidad de la reacción de metanol a hidrocarburos ha incitado el desarrollo de numerosos estudios con diferentes técnicas espectroscópicas y espectrométricas con el fin de determinar los intermedios de reacción, las especies primarias de la reacción, la distribución de especies en la superficie del catalizador, la evolución de los productos, la desactivación del catalizador, los roles de diferentes especies químicas etc [56]. En este apartado haremos un resumen de las observaciones más importantes centrándonos en los intermedios de reacción y en la evolución de los productos.

Ono y Mori [41] fueron los primeros en realizar un estudio en infrarrojo del metanol interaccionando con la ZSM-5, este estudio no fue *in situ* sino que las muestras se sacaban del reactor y se analizaban en el espectrofotómetro de I.R. En este experimento se observaba la formación de grupos metoxi a partir del metanol deuterado (CD_3OH). También se observaba que la desadsorción de estos grupos metoxi, después de calentar, iba acompañado de la fragmentación del enlace C-D. La primera observación de la formación grupos metoxi mediante RMN de sólidos fue realizada por Derouane *et al.* [57]. Esta observación justificaba, según sus autores, el mecanismo del carbeno enlazado en superficie.

Las primeras observaciones de FTIR *in situ* de la reacción de metanol sobre ZSM-5 fueron realizadas por Forester *et al.* [29,30]. En ellas se observó que entre 100 y 200°C no se forman hidrocarburos, y el metanol inyectado solo forma especies metoxi con los grupos silanol externos de la zeolita ZSM-5. A 250 °C se producen alcanos y alquenos ligeros y un segundo tipo de especies metoxi en el interior de los poros del catalizador. La cantidad de señal de estas especies es proporcional a la acidez de la zeolita (o sea a la cantidad de Al).

Otro estudio realizado por Sayed *et al.*[58] sobre zeolita ZSM-5 encontró que la formación de grupos metoxi se daba sobretodo en sitios ácidos de Brønsted generados por desaluminación de la zeolita. Proponiendo que esto era debido a que la carga negativa generada en estos sitios después de la abstracción del protón del grupo metoxi, estaba más localizada en los sitios ácidos de Brønsted que en los sitios ácidos de Lewis.

Los estudios de M.A.S.- ^{13}C RMN *in situ* fueron realizados por Anderson y Klinowski [59,60] utilizando la zeolita ZSM-5 en ellos se observaron que las especies retenidas dentro de los poros, eran normalmente más voluminosas e impedidas estéricamente que las que salían en los productos, debido a la selectividad establecida por el tamaño de poro. Especies como polimetilbenzenos con un tamaño superior al de los canales de la zeolita se encontraron en las intersecciones de los canales donde había más espacio para su formación. También vieron que la señal de muchas de estas especies

La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

variaba con el tiempo, y lo explicaron diciendo que estas especies isomerizaban a productos menos voluminosos que posteriormente escapaban por los canales.

Salehirad y Anderson [61] utilizaron la misma técnica para visualizar la reacción con el catalizador SAPO-34. Realizaron una serie de experimentos consistentes en: (a) tratar diferentes muestras con diferentes cargas de metanol a una temperatura que variaba entre 250-290 °C. (b) hacer reaccionar metanol marcado con ^{13}C junto con etileno marcado con ^{12}C en un SAPO-34 donde previamente se había metilado con ^{13}C . Las conclusiones que sacaron fueron que los grupos metoxi se formaban en los sitios activos del catalizador. Alrededor de los centros activos se agrupan las moléculas de metanol enlazadas mediante enlaces de hidrógeno que junto con la polarización de uno de los enlaces C-H de los grupos metoxi en superficie producen la formación del eteno como hidrocarburo primario por la vía de una metilación concertada.

También observaron a muy bajas conversiones la presencia de isobutano como una de las primeras especies que se formaban, tanto a baja como a alta temperatura. Esto sugirió que los alquenos primarios o bien podían metilarse mediante los grupos metoxi en superficie junto con un reajuste de los grupos butoxi secundarios a ternarios para formar el isobutano, o bien podían formarse por una metilación concertada tal como el eteno, solo que esta dependería de la concentración de moléculas de metanol alrededor de los grupos metoxi en superficie. También detectaron la presencia de monóxido y dióxido de carbono a alta temperatura. Su formación, explicaron, se debía a la abstracción de hidruros de los grupos metoxi ligados a la superficie. La formación de metano en los primeros pasos de la reacción se debería a la abstracción de un ion hidruro de los grupos metoxi.

Otro estudio de M.A.S. R.M.N. en la zeolita ZSM-5 fue realizado por Munson *et al.*[62]. En él se dice que la formación de metano solo se da cuando la alimentación es de metanol y no de dimetiléter o de mezclas de metanol/agua/dimetiléter. Propone que para que se forme el metano el ión metoxi enlazado en la superficie arranca un ion hidruro de los hidrocarburos ya formados.

Los estudios de desorción a temperatura programada (TPD) fueron realizados por Nováková *et al.*[63-65]. En el primer trabajo se encuentra que el aumento del metanol preadsorbido sobre la zeolita ZSM-5 da como resultado un incremento del porcentaje de olefinas. Mientras que en caso de ausencia de una cantidad suficiente de metanol en fase gas las especies primarias que se forman son metano y formaldehído, que son los productos de desadsorción de los intermedios metoxi químiadsorbidos en superficie.

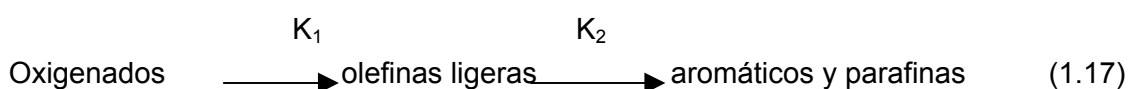
En el segundo estudio [64] se relaciona la acidez de los catalizadores con la reactividad de las mismas. Se encontró que cuando la relación Si/Al aumentaba la actividad disminuía. Encontrándose que cuando las zeolitas eran desaluminadas y había aluminio fuera de los sitios de la red cristalina, estos sitios aumentaban la selectividad a olefinas, debido a su más fuerte poder ácido.

Posteriormente Jayamurthy y Vasudevan [66] realizaron un estudio de reacción en superficie a temperatura programada (TPSR) donde se distinguían dos pasos principales en la reacción estos eran la formación de dimetiléter a partir de metanol y posteriormente la formación de hidrocarburos a partir de dimetiléter. Para cada uno de los pasos se encontró la energía de activación que era de 25.7 kcal/mol para el primero de los pasos y de 46.5 kcal/mol para la formación de los hidrocarburos.

I.2.2. Cinética.

Las reacciones de metanol a gasolina y metanol a olefinas presentan una gran variedad de productos, por lo que los modelos cinéticos son bastante complejos y contienen un elevado número de semireacciones. La aún persistente ambigüedad lo cual dificulta el desarrollo de un mecanismo fiable, aún así varios trabajos en este campo han sido publicados.

Teniendo en cuenta un modelo muy simple propuesto por Chang *et al.* [67]



Utilizando el modelo de Arrhenius se encuentra que la energía de activación de formación de las olefinas ligeras tiene un valor de unas 19.3 kcal/mol. Mientras que la dependencia de la temperatura en la K_2 no es apreciable a las temperaturas a las cuales se produce la primera reacción, sino que a estas condiciones depende más de los sitios ácidos de la zeolita [1,3]. Cabe recordar que la oligomerización de olefinas sobre materiales zeolíticos se empieza a producir a temperaturas algo superiores a los 50°C [12].

El primer modelo propiamente establecido es el de Chen y Reagan [68]. La cinética de las reacciones múltiples parece seguir una serie de pasos:

Los modelos cinéticos que describen el mecanismo por carbenos son los que proporcionan un mejor ajuste entre datos experimentales y modelo cinético.

La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

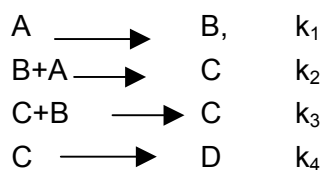
El paso limitante del proceso es la formación del enlace C-C. La conversión del metanol en dimetiléter es mucho más rápida y puede ser considerada como una sola especie.

La velocidad de reacción de desaparición de los compuestos oxigenados es acelerada por su reacción autocatalítica con las olefinas (inclusión en los dobles enlaces). La primera reacción entre oxigenados es considerada bimolecular de segundo orden y la reacción entre un oxigenado y una olefina de primer orden respecto a cada uno de los componentes) [2,42,68].

A bajas conversiones la transformación de olefinas en aromáticos es negligible. [2,67].

Este modelo obtenía un ajuste razonable con los datos experimentales cuando la temperatura estaba entre 219 y 239 °C.

El modelo de Chen y Reagan fue modificado por Chang [69] añadiendo un paso bimolecular que ponía de relieve la inserción de carbenos en las olefinas primarias. Asumiendo que las reacciones eran de primer orden y que las especies carbenos estaban en estado estacionario, el modelo de forma simplificada es el siguiente:



Donde A son los oxigenados (metanol y dimetiléter), B los intermedios carbénicos, C las olefinas y D los hidrocarburos superiores (aromáticos y alifáticos de más de cinco carbonos).

El modelo predice una constante de reacción más baja para la reacción de los oxigenados con las olefinas que la de inserción de un carbeno. Esto está avalado por el hecho experimental de que la inserción de los carbenos es mucho más rápida en dobles enlaces C-C que en enlaces C-H. Esto explica la mayor proporción de productos lineales que de productos ramificados.

El modelo de Chang era aceptable comparándolo con los datos experimentales y no producía un aumento del rendimiento a hidrocarburos, sino una redistribución de estas especies.

Sedran *et al.* [70] utilizando como modelo las aproximaciones de Chang, crearon un modelo simplificado con el que predijeron diferentes conversiones y selectividades a diferentes temperaturas.

Anthony and Singh [71] basados en un estudio cinético de la conversión de metanol sobre la zeolita charbazita concluyeron que el propileno, el metano y el propano se formaban a partir de reacciones primarias y no participaban en ninguna de las reacciones secundarias. Sin embargo el dimetiléter, el CO y el etano si lo hacían. El etileno y el CO₂ parecían ser producto de reacciones secundarias.

También concluyeron que las selectividades de la reacción venían determinadas por el grado de conversión de los oxigenados, aunque estas cambiaban a medida que el catalizador se desactivaba [71].

También basado en el mecanismo del carbeno Mihail *et al.* [72] desarrollaron un modelo cinético de la reacción MTO con hidrocarburos hasta los C₅ conteniendo más de 33 reacciones, en el cual se volvía a encontrar que el paso determinante en la cinética era la formación del carbeno a partir del dimetiléter. El modelo fue posteriormente ampliado hasta incluir los compuestos naftalénicos [73].

En cuanto a la formación del metano Hutchings *et al.* [74] encontraron que cuando la conversión era baja, la formación de hidrógeno a partir de la descomposición del metanol y de la reacción de desplazamiento de agua (water gas shift) era significativa cuando se utilizaba el catalizador ZSM-5, con lo que la formación de metano procedía de la reacción de este hidrógeno con los intermedios carbénicos.

Luk'yanov [75] a partir de un modelo cinético hizo una simulación computacional en la que se establecían la influencia de las correlaciones entre las velocidades de los pasos fundamentales de la reacción en la formación de los diversos productos. En el trabajo publicado se establece que el parámetro que tiene más influencia en la cinética es la relación Si/Al en la zeolita ZSM-5, que establece, como veremos más tarde, el grado de acidez de Brønsted de la zeolita.

Ultimamente Park y Froment [46,47] realizaron otra modelización computacional utilizando modelo cinético muy amplio basado en los pasos elementales que se producen tanto en la formación de los productos primarios como en la formación de un elevado número de productos más pesados. En este estudio se examina cual es el mecanismo implicado en la formación del primer enlace C-C. De los múltiples mecanismos probados el que se acerca más a los resultados experimentales es el basado en una especie metoxi en superficie, a la cual se le arranca un protón mediante un sitio básico de Lewis dando el iluro en superficie o carbeno en superficie (ver apartado I.2.1.6). En este trabajo también se determinan numerosos parámetros de las reacciones de formación de hidrocarburos más pesados, el mecanismo de formación de los cuales viene delimitado por la formación de especies carbénicas.

I.3. Catalizador utilizado: La zeolita ZSM-5. Características estructurales que modifican la actividad catalítica.

Muchos experimentos han sido llevados a cabo con diferentes catalizadores y en muy diferentes condiciones. Básicamente se trata de aluminosilicatos, con especial atención a las zeolitas. Los catalizadores con un mejor comportamiento son los microporosos con estructuras de poros en forma de canales. En este capítulo analizaremos ampliamente el catalizador utilizado en este trabajo que es la zeolita ZSM-5.

Dentro del estudio nos centraremos en las características estructurales que influyen en la actividad catalítica tales como la acidez, la selectividad debida a la estructura de los poros, la cristalinidad, el tamaño de partícula y las posibles modificaciones por sustitución de cationes y aniones en la estructura.

I.3.1. Características estructurales.

La zeolita ZSM-5 de tipo pentasil, ha sido el catalizador tradicionalmente usado en la reacción de metanol a hidrocarburos. Tiene como fórmula estructural $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\text{H}_2\text{O}$ con $n < 27$, normalmente con valores cercanos a 3. Las áreas superficiales son variables según sea el método y las variables de síntesis. Los valores habituales, sin embargo, se aproximan a los $400 \text{ m}^2/\text{gr}$ de catalizador.

La celda unidad es de simetría ortorrómbica, con los parámetros $a=20.07 \text{ \AA}$, $b= 19.92 \text{ \AA}$ y $c= 13.42 \text{ \AA}$. El grupo espacial es el Pnma La estructura contiene dos sistemas de poros en forma de canales que se interseccionan perpendicularmente. Un sistema de canales de recorrido sinusoidal y sección casi-esférica va paralelo al plano [100], mientras el otro sistema es perpendicular al mismo (sigue el plano [010]) tiene un recorrido lineal y una sección elíptica. Los diámetros de los canales son de aproximadamente 5 \AA . Las intersecciones de los canales tienen una dimensión crítica (es decir la más pequeña) de unos 9 \AA [9].

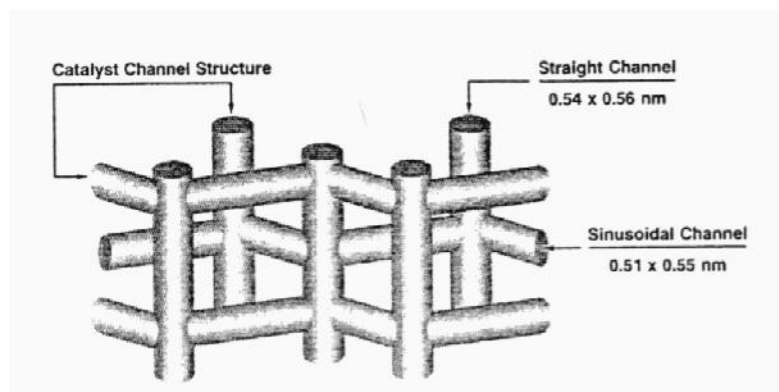


Figura I.10. Esquema de los canales de una zeolita ZSM-5. Ref[9]

I.3.2. Acidez del catalizador.

Las zeolitas son conocidas por sus propiedades ácidas. Están formadas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 de tal manera que dos tetraedros AlO_4 nunca están directamente conectados (regla de Loewenstein) El origen de la acidez se encuentra en la descompensación de carga que se produce por la sustitución isomórfica del silicio tetravalente por el aluminio trivalente, resultando así una carga negativa en toda la red [76].

Con el objetivo de alcanzar la electroneutralidad, son incorporados a la red cationes los cuales compensan la carga negativa asociada a los tetraedros de aluminio. En principio, uno puede decir que para cada átomo de aluminio en la red cristalina habrá un catión de compensación de carga +1. Los cationes utilizados son normalmente de los elementos de los grupos I y II de la tabla periódica, utilizándose también el catión amonio [76].

Debe distinguirse entre la acidez de Brönsted y la acidez de Lewis. La primera viene relacionada con los protones asociados con los oxígenos puente entre el Si y el Al (Si-O-Al), como se ha visto anteriormente en el apartado de mecanística a este grupo se le llama ion oxonio. La segunda se produce cuando hay una vacante en la esfera de coordinación de un aluminio estructural. La presencia de aluminios con vacantes en su coordinación aumenta cuando estos se encuentran fuera de la red cristalina, este hecho sucede normalmente después de un proceso de desaluminación (pérdida de aluminio al calcinar la muestra a altas temperaturas). El resultado de este proceso es la transformación de acidez de Brönsted en acidez de Lewis [76,77].

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

El rol que juega la acidez de Brønsted en la reacción parece estar relacionado, como se ha visto anteriormente con la formación del enlace C-C. La acidez de Lewis parece la causante de la deshidratación del metanol para dar el dimetiléter, pero sobretodo los sitios ácido de Lewis son donde se producen las reacciones de polimerización, ciclación y oligomerización de las olefinas ligeras [9].

La relación Sílice –Alúmina (Si/Al) en las zeolitas es un indicador de la acidez de las mismas. En la mayoría de zeolitas cuando la relación Si/Al crece, disminuyen los centros ácidos, pero aumenta la fuerza ácida específica de cada uno de los centros. Este hecho se produce hasta valores de la relación Si/Al de 10 y se debe a la descompensación en la carga eléctrica que se produce al incrementar la distancia entre aluminios en la red. Para valores superiores a 10 en la relación Si/Al la acidez general de la zeolita disminuye con la disminución de la cantidad de aluminio. En el caso de la zeolita ZSM-5 parece que el aumento de aluminio lleva asociado un aumento de la actividad de manera lineal, no modificándose la fuerza relativa de cada uno de los centros activos [77].

La fuerza relativa del contracación también puede modificar la acidez de una zeolita, cuanto más carga y menor radio iónico tenga el catión, mayor potencial eléctrico se creará y la descompensación entre la carga positiva del catión y la carga negativa de la red cristalina crecerá, con tal de compensar este desequilibrio en la carga, los oxígenos que se hallan entre un Si y un Al tenderán a protonarse, aumentando así la acidez de Brønsted de la zeolita [76,77].

En general se observa una menor actividad en la conversión de metanol y una mayor selectividad a olefinas cuando aumenta la relación Si/Al. Sin embargo este aumento de la selectividad a olefinas llega a un máximo cuando la relación Si/Al está sobre un valor de 300. Relacionando el rendimiento a olefinas ligeras con la acidez, encontramos que existe un valor óptimo de la proporción Si/Al que va entre los 200 y los 250. A valores más bajos de esta relación existen demasiados sitios ácidos y la ciclación y oligomerización de las olefinas ligeras se produce más rápidamente, originándose hidrocarburos aromáticos. A valores más altos la zeolita es demasiado básica para que la conversión del metanol sea total y efectiva [77,78].

Ione *et al.* [79] estudiaron la estabilidad catalítica de la zeolita ZSM-5 en función de la relación Si/Al de la misma y de la cantidad de contracación (en su caso sodio) que se hallaba en su composición. Sus conclusiones revelan que el periodo de actividad catalítica estable crece con la relación Si/Al, ya que la proporción de aromáticos generados es inferior cuando esta relación aumenta. Este fenómeno se produce hasta llegar a un máximo cuando la relación está entre 175 y 225. Si seguimos disminuyendo la cantidad de Al, el tiempo estable de actividad catalítica decrece

lentamente. Relacionado con la cantidad de sodio se encontró que de una composición más rica en sodio resulta un tiempo de vida estable menor.

I.3.3. Selectividad debida al tamaño y estructura de los poros.

Una de las propiedades más importantes de las zeolitas es su capacidad de actuar como tamices moleculares, ya que sus canales tienen un tamaño del mismo orden que el de las moléculas. En general podemos distinguir tres tipos de selectividad: a reactivos, a productos y a estados de transición.

Las zeolitas con un microporo de tamaño medio, tales como las ZSM-5, son conocidas por su selectividad a estados de transición, es decir la ausencia de espacio dentro de los poros no permite que se formen estados de transición muy voluminosos lo que en nuestra reacción evita parcialmente la selectividad a productos como los compuestos aromáticos de más de dos ciclos o los alquilnaftalenos, que son los antecesores del coque, principal desactivante de la reacción de metanol a hidrocarburos como veremos más tarde [2,9,80].

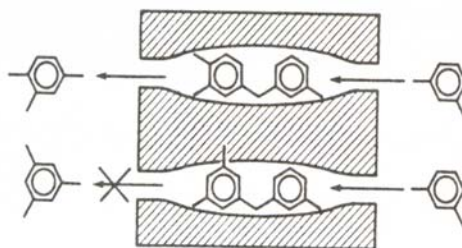


Figura I.11. Esquema de la selectividad según los estados de transición [81].

Otro efecto que tienen el hecho que el tamaño de los poros sea del mismo orden que el de las moléculas es la ralentización de la difusión de las moléculas más impedidas estéricamente. Este hecho aumenta la probabilidad de que estas moléculas puedan ser captadas por centros activos del catalizador y sean craqueadas o isomerizadas a otros productos menos impedidos estéricamente. Este es el caso de los xilenos en la zeolita ZSM-5. La reacción de metilación de tolueno o la reacción de metanol a hidrocarburos producen básicamente para-xileno y meta-xileno, el orto-xileno prácticamente no aparece, aunque su tamaño es compatible con los canales de la zeolita ZSM-5 [80,81].

El efecto de las difusividades de las diferentes especies de hidrocarburos dentro de los canales de la zeolita ZSM-5 en estado estacionario fue estudiado por Haag *et al.*[82] en reacciones de *cracking* a temperaturas entre 600 y 800 K y presión atmosférica. En

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

el estudio se evidencia que las parafinas lineales o las metil-parafinas hasta 6 carbonos no presentan problemas de difusividad y que su velocidad de reacción es independiente del tamaño del cristal. Sin embargo su selectividad es diferente debido a las constricciones de la estructura intracristalina. En el caso de las olefinas la selectividad no se ve afectada por las constricciones ya que no son necesarios la formación de estados de transición voluminosos para que se produzca la reacción de *cracking*. Para los isómeros dimetil en el mismo carbono, los mecanismos de transferencia de masa impiden la movilidad del mismo dentro de los canales y su selectividad varia con el tamaño de cristal.

Otro efecto que parece producirse en la zeolita ZSM-5 debido a su estructura de canales es el control de tráfico molecular, es decir al haber dos tipos de canales diferentes que se interseccionan, los reactivos parece que difunden por los dos tipos de canales, los lineales y los sinusoidales, hasta llegar a las intersecciones, que es probablemente donde se encuentran los centros ácidos y se produce la reacción, saliendo los productos, especialmente los más voluminosos, (iso-alifáticos, aromáticos, alquilnaftalenos) por los canales lineales, con la contradifusión de los reactivos que entran [81,83].

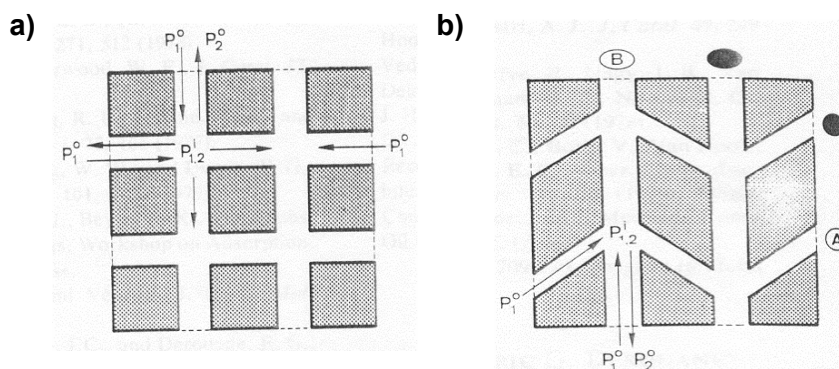


Figura I.12. Esquema de tráfico molecular. En el esquema a) Los poros son iguales dimensionalmente en las dos direcciones del espacio En el esquema b) Existen dos familias de poros diferentes donde se produce el tráfico molecular. [84]

I.3.4. Tamaño de partícula del catalizador.

El tamaño de partícula del catalizador parece tener una influencia en la selectividad a olefinas. Parece que tamaños de partícula superiores a $1\mu\text{m}$ favorecen la ciclación y oligomerización de las olefinas para dar aromáticos y otros hidrocarburos de más peso molecular. De hecho Chang y Chu encontraron que para zeolitas con una baja actividad en el craqueo (relación Si/Al alta) tratadas con tratamientos hidrotérmicos, si

el tamaño del cristal era inferior a $1\mu\text{m}$, la selectividad a olefinas aumentaba considerablemente. [84-86].

Juan [84] explica que si el tamaño de cristal es algo mayor, aumenta la selectividad hacia estados de transición.

I.3.5. Cristalinidad del catalizador.

El catalizador debe presentar una cristalinidad total, pues la estructura de los poros de la zeolita es esencial para que la reacción ocurra. Sin embargo Suzuki *et al.* [89] observaron que cuanto menor sea el tiempo de cristalización mayor será la vida del catalizador pues la relación entre sílica y alúmina en la superficie externa del catalizador decrece con el tiempo de cristalización. La mayor acidez de la superficie externa favorece una mayor formación de coque desactivante, como veremos en el próximo apartado, con lo que la vida del catalizador disminuye.

Juan [87] encontró que para tiempos de cristalización muy largos (más de 90 horas) la selectividad a propano y aromáticos aumentaba. Esto lo atribuya a una mayor fortaleza de la acidez de Lewis que favorece la ciclación y las reacciones de transferencia de protones. También aumentaba el eteno, producto del craqueo de los alcanos superiores, debido a un aumento de los centros de acidez media.

I.3.6. Intercambio iónico e impregnación sobre la zeolita ZSM-5.

El intercambio de los contracationes sódicos de la zeolita por otros cationes como el Cs^+ o el Ba^{2+} , mucho más voluminosos, con la misma carga que el catión sodio o el protón y por lo tanto aumentan las restricciones estéricas; permitiendo, según Rodeward [85] una mejoría en la selectividad a olefinas ligeras (eteno y propeno básicamente) manteniéndose una alta selectividad a las mismas cuando las conversiones a hidrocarburos son altas. Sin embargo, Dehertog y Froment [19] estudiando la selectividad a olefinas con diferentes grados de sustitución del contracatión por Cs^+ , no observaron mejora alguna en el rendimiento a olefinas.

La inclusión de Mg en la estructura produce un decrecimiento de la proporción Si/Al, los sitios ácidos fuertes de Brønsted se reducen drásticamente y los sitios ácidos de Lewis se incrementan como resultado se produce una disminución significativa de la actividad del catalizador, pero una selectividad más alta a olefinas, con una proporción más elevada de propeno, cuando lo comparamos con la zeolita protonada a la misma temperatura. La mayor proporción de alquenos es debida principalmente a una disminución de la selectividad a aromáticos [89].

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

La inclusión de P en la estructura produce una eliminación de sitios ácidos mayor que con la inclusión de Mg. Estos sitios pueden ser de Brønsted o de Lewis, así la relación Si/Al aumenta.

Kaeding y Butter [90] encontraron que modificando la ZSM-5 mediante compuestos de fósforo se incrementaba la selectividad a olefinas, bajando la de las parafinas ligeras y la de los aromáticos. Dehertog y Froment [78] también observaron este hecho hasta temperaturas de 480 °C, por encima de estas temperaturas, el rendimiento a olefinas entre las zeolitas con P y sin él era muy parecido. Sin embargo Védrine *et al.* [91] encontraron diferencias en el rendimiento a olefinas a las mismas temperaturas.

La modificación de la acidez mediante la inclusión de compuestos de P no ha presentado una unanimidad total en la literatura. Kaeding y Butter [92] midiendo la acidez mediante absorción de amoníaco, encontraron que había más centros ácidos, pero en general con una fuerza relativa mucho menor. Según Védrine *et al.* [91] que utilizaron técnicas microcalorimétricas, la disminución de los sitios ácidos se da principalmente en la entrada de los canales, pero deja inalterados muchos de los sitios ácidos más activos que se encuentran en el interior de los poros. De aquí se deduce que la distribución de los sitios ácidos en una zeolita ZSM-5 no es homogénea.

La disminución de la selectividad a aromáticos de los compuestos modificados con P fue atribuida por Derouane *et al.* [81] a la ausencia de polimerización de las olefinas ligeras, debido en parte a la menor fuerza ácida de los centros activos y en parte a la disminución del espacio libre en las intersecciones de los canales. Védrine *et al.* [91] atribuyó la disminución de la cantidad de aromáticos a pequeñas modificaciones del tamaño de los canales por la presencia de compuestos de fósforo, más que por un cambio intrínseco en la acidez del catalizador. Vinek *et al.* [93] usando varios compuestos de fósforo como modificadores de la zeolita y Rahman *et al.* [94] analizando mediante análisis químico de microscopía electrónica (ESCA) muestras de zeolita impregnadas con trifenilfosfina llegaron a la conclusión que los compuestos de fósforo bloquean los centros ácidos de Brønsted, sin afectar los sitios de Lewis.

La impregnación y posterior calcinación con Sb_2O_3 produce también una mejora en la selectividad a olefinas ligeras [95].

La inclusión de Molibdeno por impregnación y calcinación sobre la zeolita, da como resultado una menor acidez que la zeolita protonada, pero una selectividad a olefinas sobretodo etileno y propileno mayor cuando mayor es la carga de molibdeno impregnada sobre la zeolita ZSM-5 [96]

La adsorción de compuestos que contienen Si tales como silanos o siliconas permite por una saturación de los poros una mejor selectividad a olefinas ligeras impidiendo la formación de hidrocarburos de más de cinco carbonos [97].

1.3.7. Substitución isomórfica del silicio en la zeolita ZSM-5.

La substitución isomorfa de Si por Al u otros metales da como resultado la generación de sitios catalíticos activos. El grado de protonación de los grupos hidroxilos generados dependerá de la fuerza de la interacción electrón –aceptor en el campo eléctrico del catión metálico sustituto del Si. Así la actividad del catalizador depende de la naturaleza del catión introducido en la red y esta se incrementara a medida que la relación carga/radio del catión aumenta.

La substitución de silicio por boro da como resultado una menor actividad y una mayor selectividad a propileno, si la comparamos con una zeolita substituida con Al (disminución de la relación Si/Al) [98]. Parece, pues que la acidez que genera el boro en la substitución isomorfa es una acidez débil [99,100]. La capacidad de adsorción de las zeolitas boradas disminuye a medida que aumenta la cantidad de boro incorporada a la estructura cristalina. De hecho el volumen de la celda unidad de la estructura cristalina presenta un decrecimiento lineal cuando el número de átomos de boro es más de cuatro por celda [101].

La substitución del Al por metales de transición, cuando hay una conversión total del metanol, da una selectividad a olefinas variable según sea el metal. El orden de los metales según la proporción de olefinas ligeras que dan en la reacción es el siguiente:

Ga=Cr<V<Ge<Mn<La=Al<Ni<Zr=Ti<Fe<Co=Pt [2,102]

I.4. Variables de proceso que influyen en la actividad y selectividad catalítica.

I.4.1. Temperatura.

A temperaturas inferiores a 350 °C, la principal reacción que se produce es la formación de dimetiléter. A partir de esta temperatura los productos mayoritarios son las olefinas C₂- C₄., cuya distribución tiene un máximo sobre los 400-480 °C dependiendo de la velocidad espacial y de la acidez del catalizador que es la responsable de la producción de otras especies como los hidrocarburos arílicos de más de cinco carbonos, compuestos aromáticos monocíclicos y compuestos aromáticos policíclicos. En la formación de estos compuestos más pesados parece que la temperatura no influye, tal y como se ha explicado en el apartado de cinética de la reacción.

Cuando la acidez de Lewis de la zeolita es muy baja (La relación Si/Al muy alta) existe un impedimento para que se produzcan las reacciones de ciclación y/o oligomerización de las olefinas ligeras, en consecuencia la formación de hidrocarburos más pesados está impedida y la selectividad a olefinas C₂- C₄ se incrementa a altas temperaturas debido exclusivamente a un control termodinámico de la reacción [77,78].

I.4.2. Tiempo de residencia.

El efecto del tiempo de residencia es muy parecido al de la temperatura. A partir de un valor de 1/LHSV sobre las 10⁻² horas (dependiendo de la temperatura) alcanzamos la conversión total del metanol. La conversión no crece de una forma constante, sino que sufre un incremento súbito a partir de los valores mencionados anteriormente. Esto es debido a que se requiere una concentración umbral del intermedio dimetiléter necesario para la consecución de los hidrocarburos. En experimentos en reactores tipo bach se ha visto que se necesita un tiempo de inducción antes de que se produzca el primer hidrocarburo [103].

El producto mayoritario, en primer lugar, son las olefinas ligeras que también alcanzan un máximo como en la selectividad en función de la temperatura. A valores superiores del tiempo espacial la proporción de olefinas ligeras decrece y se empiezan a producir hidrocarburos de más alto peso molecular, esto nos indica el carácter de producto intermedio que tienen las olefinas ligeras en la reacción [2].

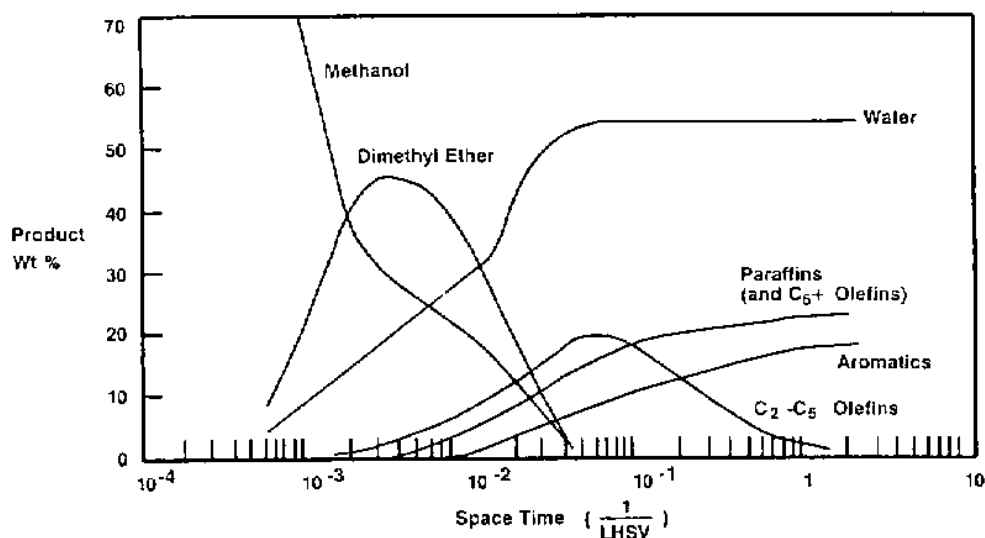


Figura I.13. Evolución de las especies químicas en la reacción de Metanol a Olefinas en función del tiempo espacial. Condiciones de presión atmosférica y temperatura de 450 °C

I.4.3. Presión parcial de metanol.

La disminución de la presión parcial de metanol en la alimentación conlleva una disminución de la actividad de la reacción. Diversos autores [84,103] han observado que la disminución de la presión parcial del metanol en la alimentación aumenta la selectividad a olefinas ligeras. La causa de este efecto se debe principalmente a la inhibición de las reacciones de formación de hidrocarburos de mayor peso molecular. Este efecto parece más acentuado a temperaturas medias (sobre 380 °C) [104].

I.4.4. Porcentaje de agua en la alimentación.

Este apartado también fue estudiado por Suzuki *et al.* [105]. Observaron mediante difracción de Rayos X y análisis termogravimétrico que la relación Si/Al en el interior de la zeolita permanencia inalterada con el aumento del porcentaje de agua en la alimentación. Sin embargo en la superficie externa del material la relación Si/Al disminuye. El aumento de la acidez de Lewis que esto conllevaba hacía aumentar la formación de coque desactivante. En consecuencia, la vida activa del catalizador aumenta cuanto menor sea el porcentaje de agua en la alimentación.

I.5. Desactivación del catalizador por coquización.

I.5.1. La desactivación por coquización.

El principal problema que presenta el catalizador ZSM-5 en las reacciones MTG y MTO es la desactivación por efecto de la coquización.

La desactivación de los catalizadores en el proceso de formación de hidrocarburos a partir del metanol tiene tres causas principales:

La deposición de residuos carbonáceos en el interior y la superficie externa de la zeolita ZSM-5 (coquización).

Una pérdida de actividad irreversible debido al efecto nocivo del flujo de alimentación en la estructura de la zeolita.

Durante la eliminación del coque en la regeneración del catalizador, las altas temperaturas utilizadas pueden afectar a la estructura de la zeolita [106-107].

La formación de coque sobre la superficie del catalizador es una reacción que se produce en todas las reacciones donde se encuentran involucrados hidrocarburos.

La naturaleza del coque depende de los productos y los reactivos de la reacción en cuestión, de la naturaleza química y estructural del catalizador, de su acidez y de las condiciones de reacción [107,108].

Junto con la deposición de coque en la zeolita se produce una disminución de la acidez del catalizador, la cual junto con el bloqueo de los canales es la responsable de la desactivación del catalizador. Normalmente el coque se deposita en los sitios más ácidos.

En general dentro del coque formado sobre una zeolita encontramos una parte que es soluble (formada por hidrocarburos alquil-aromáticos o aromáticos policíclicos) y una parte que es insoluble (formada por compuestos con una relación H/C muy baja, cercanos a la grafitización). El envejecimiento del coque en la superficie del catalizador conlleva un descenso progresivo de la relación de H/C [107-109].

La generación del coque se produce por oligomerización, ciclación y polimerización de los mismos productos de la reacción. Así en el caso de las zeolitas, la secuencia de formación del coque es la siguiente:



El mecanismo de la reacción de formación del coque parece ser, en un primer momento, por acción de los carbenos, esta reacción es relativamente lenta. Posteriormente parece que la reacción se establece directamente entre el metanol y

los precursores del coque aumentando la velocidad de formación del coque desactivante [107-109].

La desactivación debida a la coquización puede deberse a dos efectos principales:

bloqueo de los sitios ácidos activos catalíticamente

bloqueo de la estructura interna de poros, dejando inactiva toda una región del catalizador.

Esta última puede tener dos variantes a) el bloqueo de la entrada de los poros b) el bloqueo de las intersecciones entre los poros [107-109].

En el caso de las zeolitas la estructura de poros interna tiene una gran influencia en la velocidad de formación y de acumulación del coque desactivante. Así, las estructuras con poros monodimensionales y con grandes cavidades internas de poro tienen una mayor posibilidad de acumular depósitos más grandes de coque. Las estructuras con intersección entre canales parecen tener una desactivación menor en parte por la presencia del efecto del tráfico molecular [83], que establece que moléculas de más gran tamaño, que se han generado en los canales más pequeños, puedan escapar por los canales perpendiculares de mayor diámetro.

1.5.2. Formación de coque en la zeolita ZSM-5 durante los procesos MTG y MTO.

La zeolita ZSM-5 presenta una desactivación mucho menor que otras zeolitas puesto que el tamaño de sus canales es intermedio dentro de la microporosidad (tamaños entre 5-10Å). Esto permite que exista una selectividad respecto los estados de transición en la formación del coque cuando estos provengan de una reacción bimolecular, pues el espacio interno de las intersecciones de los poros es suficientemente pequeño como para impedir estados de transición de dos moléculas de tamaño grande (por ejemplo alquil-monoaromáticos, o poliaromáticos). Esto parece confirmarse después de diferentes experimentos de extracción mediante disolventes del coque formado en la superficie interna y externa de la zeolita ZSM-5, donde el producto principal del coque interno resultó ser pireno mientras el producto principal del coque externo fueron policiclos aromáticos [109-111].

Dejaifve *et al.* [112] mostraron que la deposición de residuos carbonáceos en la zeolita ZSM-5 se producía inicialmente en la superficie externa del catalizador más que en los sitios activos dentro del catalizador. Schultz *et al.* [113] estudiando la oligomerización de las olefinas sobre la ZSM-5, propuso que los precursores de los catalizadores se generaban en el interior de la zeolita, pero que debido a la baja densidad de sitios activos en el catalizador estos precursores tienen una alta movilidad, se pueden

I La reacción de metanol a gasolinas y olefinas.

desadsorber y emigrar a la superficie externa de la zeolita. Así, la densidad de sitios activos (que viene determinado por la relación Si/Al) dentro del catalizador es uno de los parámetros a tener en cuenta en la evaluación de la velocidad de formación del coque. Cuanto menor sea la relación Si/Al, existirán más sitios activos donde se pueden ciclar y oligomerizar las olefinas para formar aromáticos y otros precursores del coque.

Bibby *et al.* [111] encontraron que la formación de coque en la reacción de conversión de metanol debía producirse en el interior de los canales. Encontraron una relación lineal entre la capacidad de adsorción y la formación de coque en la zeolita ZSM-5.

Mc Lellan *et al.*[110] hicieron un seguimiento de la acidez de la zeolita ZSM-5 en función del contenido de coque. Concluyeron que la formación de coque ocurre inicialmente en las intersecciones de los canales. En un segundo estado se forma el coque externo y se observa el bloqueo topológico de los canales de la zeolita. Esto fue confirmado posteriormente mediante XPS [114].

La formación del coque tiene lugar en la superficie interna de la zeolita durante la conversión del metanol hasta la desactivación del catalizador (que representa un 8% en incremento del peso). En este momento se forma el coque externo, posiblemente por *cracking* térmico del metanol [9]. Estos datos fueron confirmados por Behrsing *et al.* [109] que encontraron mediante microscopía electrónica de transmisión, que el incremento de peso debido a la formación del coque hasta la desactivación del catalizador era de un 6%.

La influencia de la acción catalítica del coque en la reacción de conversión del metanol, parece ser mucho menor que la que ejerce en la propia formación del coque. Esto fue confirmado por un estudio utilizando una microbalanza conectada a un cromatógrafo de gases realizado por Froment *et al.* [34].

Chen *et al.* [108] encontraron que el rendimiento a metano está muy ligado a la formación del coque y a la desactivación del catalizador. Mientras, el metano y la fracción de hidrocarburos con más de 5 carbonos se incrementaba con el tiempo de reacción. Parece que el mecanismo seguido es una metilación no iónica de los depósitos de coque [9].

Pop *et al.* [116] investigó la cinética de la deposición del coque y su influencia en la selectividad durante un proceso de MTG en una planta piloto de lecho fluidizado, encontrando una relación entre diversas especies químicas producidas que determina el grado de coquización del catalizador.

II. Fluidos supercríticos en catálisis heterogénea.

II.1. Fluidos supercríticos. Propiedades físicas.

Los fluidos supercríticos (FSC), son fluidos que se encuentran en condiciones de presión y temperatura superiores a los valores del punto crítico del fluido en cuestión.

Los fluidos supercríticos presentan una serie de propiedades físicas, especialmente cerca de los valores del punto crítico, que los hacen interesantes en muchas aplicaciones. En estas condiciones los FSC existen como una única fase, que hace que las dos fases fluidas, líquida y gaseosa, sean indistinguibles. Esta fase supercrítica presenta algunas propiedades físicas con valores intermedios entre los de la fase líquida y los de la fase gas. De entre estas propiedades físicas son especialmente interesantes, desde el punto de vista de la catálisis heterogénea, las relacionadas con la transferencia de masa y calor (difusividad, viscosidad, conductividad térmica, capacidad calorífica), así como las de solubilidad y densidad.

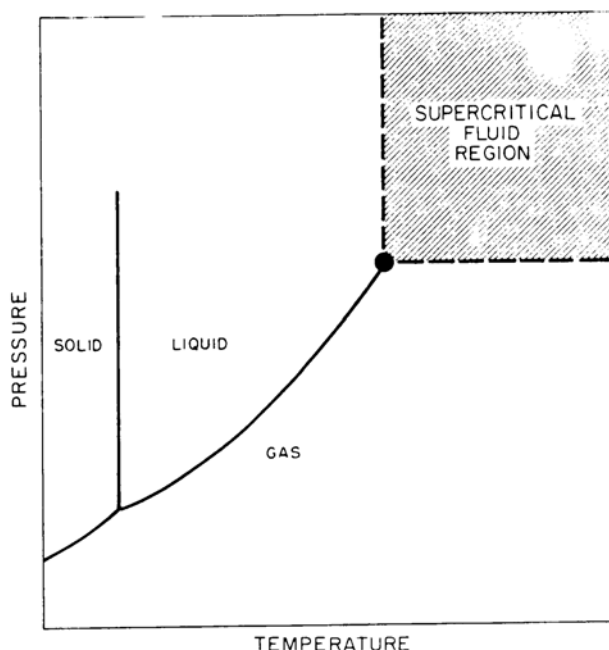


Figura II.1. Diagrama de fases de una sustancia pura. En el cual podemos observar la fase supercrítica por encima del punto crítico.

Tabla II.1. Comparación de las magnitudes de las propiedades físicas de líquidos, gases y fluidos supercríticos

II. Fluidos supercríticos en catálisis heterogénea.

Magnitud física	Gas (ambiente)	Fluido supercrítico (T _c , P _c)	Líquido (ambiente)
Densidad ρ (kg m ⁻³)	0.6- 2	200-500	600-1600
Viscosidad dinámica η (mPa s)	0.01-0.3	0.01-0.03	0.2-3
Viscosidad cinemática ν (10 ⁶ m ² s ⁻¹)	5 – 500	0.02 – 0.1	0.1- 5
Coefficiente de difusión D (10 ⁶ m ² s ⁻¹)	10 –40	0.07	0.0002 – 0.002

Como se ve en la tabla II.1. la difusividad y la viscosidad de los fluidos supercríticos son más parecidas a la fase gas, mientras la densidad es comparable a la de los líquidos. Consecuentemente, las reacciones que están controladas por la difusión en fase líquida pueden ser optimizadas pasando el fluido a condiciones supercríticas,, donde, debido a una difusividad más elevada y la eliminación de las interfases gas-FSC y FSC-FSC, la velocidad de la reacción será mucho más elevada [117-120].

En los fluidos supercríticos aunque los valores de la densidad sean muy parecidos a los de los líquidos, estos son extremadamente sensibles a los cambios de presión. Esto influye en otras propiedades como la solubilidad, cuya dependencia de la presión hace necesaria una optimización de los valores de P y T donde la extensión de la reacción es máxima.

Normalmente las propiedades supercríticas de los fluidos son más interesantes en valores que van de valores de 1 a 1.5 en la presión reducida (P/P_c) y valores entre 1 y 2 de temperatura reducida (T/T_c).

En relación con la transferencia de calor y masa, los FSC presentan coeficientes mucho más altos que en los líquidos. Esta propiedad, conjuntamente con la desaparición de las interfases que pueden existir en un sistema multicomponente en condiciones ordinarias, permite una más elevada transferencia de masa [117-120].

La viscosidad dinámica η de los FSCs solo sufre una ligera desviación en los alrededores del punto crítico. La viscosidad de un fluido supercrítico es comparable a la del gas a la misma temperatura, pero la densidad es al menos dos órdenes de magnitud mayor. Esto explica el porqué la viscosidad cinemática $\nu=\eta/\rho$ es muy baja en la región supercrítica. Lo cual es muy ventajoso para la transferencia de masa, pues

los efectos de la convección natural son inversamente proporcionales al cuadrado de la viscosidad cinemática [117-120].

II.2. Efectos de las propiedades físicas de los fluidos supercríticos sobre las reacciones químicas.

II.2.2. Efecto de la presión en la termodinámica y la cinética de las reacciones químicas efectuadas en medio supercrítico.

Las condiciones supercríticas requieren relativamente altas presiones. Consecuentemente los efectos de la presión en el equilibrio químico y en la velocidad de reacción tienen que tenerse en cuenta.

El conocimiento del volumen de reacción ΔV_r , definido como la diferencia entre los volúmenes molares parciales de los reactivos y los de los productos, es necesario para predecir el efecto de la presión en una constante de equilibrio.

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\Delta V_r}{RT} \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial P} \right)_{T,c} = -\frac{\Delta V_r}{RT} + \kappa_T \sum v_i \quad (2.2)$$

Donde K_x es el equilibrio en fracciones molares y K_c en concentraciones. Por lo cual la ecuación 1 se tiene que modificar para incluir la compresibilidad isoterma (κ_T) de la mezcla de reacción y los coeficientes estequiométricos v_i .

El efecto de la presión en la velocidad de reacción viene descrito en el contexto de la teoría del estado de transición usado para interpretar la cinética de las reacciones elementales. De acuerdo con esta teoría la constante de velocidad basada en la fracción molar k_x depende de la magnitud y signo del volumen de activación ΔV^\ddagger , el cual viene definido por la diferencia entre el volumen molar parcial del complejo activado y la suma de volúmenes molares parciales de los reactivos.

$$\left(\frac{\partial \ln k_x}{\partial P} \right)_{T,x} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (2.3)$$

II. Fluidos supercríticos en catálisis heterogénea.

Si la constante de velocidad está relacionada con la concentración tenemos

$$\left(\frac{\partial \ln k_x}{\partial P}\right)_{T,x} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} + \left(\frac{1-n}{P}\right) \left[1 - \left(\frac{\partial \ln k\tau}{\partial \ln P}\right)_{T,x}\right] \quad (2.4)$$

Donde n es la molecularidad de la reacción.

De esta ecuación se deduce que si ΔV^\ddagger es negativo la velocidad de reacción se acelera cuando hay un incremento de presión. Un valor positivo la retardaría. El conocimiento de estos parámetros sin embargo es complicado debido a los efectos de los disolventes y al desconocimiento de los complejos activados en la superficie de los catalizadores [117,119,120].

II.2.3. Discontinuidades en la densidad: Clustering.

En la mayoría de las mezclas de reacción, las moléculas de solutos y los disolventes difieren en tamaño, forma, fuerza de interacción y polaridad. Comparado con un medio líquido, un fluido supercrítico es mucho más compresible y tiene un volumen libre mucho más grande, en consecuencia las fuerzas atractivas entre moléculas pueden hacer mover a estas hacia localizaciones energéticamente más favorables. Una consecuencia de este efecto es la formación de una distribución espacial no uniforme de las moléculas de disolvente alrededor de las moléculas de soluto [117,119]. Este fenómeno se llama *clustering* y da unos efectos de solvatación muy particulares.

Normalmente las energías de interacción entre el soluto-soluto y entre el soluto-solvente son mucho mayores que las que hay entre moléculas de disolvente, y en consecuencia la densidad del fluido será mucho mayor en los alrededores del soluto que en la media del fluido. Este fenómeno puede afectar las velocidades de reacción y las selectividades de las reacciones químicas ya sea por un efecto químico de solvatación, como por uno físico de anisotropía de las propiedades del fluido.

Este fenómeno se produce sobretodo en los alrededores del punto crítico. De todas maneras es posible controlar en cierto aspecto este fenómeno mediante el uso de cosolventes. El ajuste de propiedades mediante el cosolvente tiene un gran efecto cuando existe una interacción específica con un soluto como los puentes de hidrógeno, formación de complejos de transferencia de carga y interacción dipolo-dipolo [117,119].

Esta anisotropía local también ocurre en las interfases fluido/sólido como consecuencia de la diferente fuerza de la interacción entre el soluto, el solvente y el cosolvente con la superficie del sólido (que se visualiza con la variación de la entalpía de adsorción). Estas variaciones son importantes sobretodo en componentes minoritarios de la mezcla de reacción y tienen una importancia muy relativa cuando existe una sustancia pura. Así, si el fenómeno de clustering fuera significativo, esperaríamos que cerca del punto crítico la adsorción de soluto (el reactivo) sobre la superficie sólida del catalizador estuviera fuertemente impedida, debido a los impedimentos impuestos por el clustering de las moléculas del solvente entorno las moléculas del soluto [117,119].

El conocimiento de estas variaciones en la interacción resulta fundamental para conocer el comportamiento en el medio supercrítico de la acción catalítica, sin embargo muy poco trabajo ha sido realizado en este sentido.

II.2.4. Comportamiento de fases en mezclas y solubilidad.

El comportamiento de las fases en un medio puro, es relativamente sencillo, pues viene dado por el diagrama de fases del compuesto puro. Sin embargo la utilización de varios reactivos, el uso de cosolvente o la existencia de equilibrios de reacción, hacen necesario el conocimiento del diagrama de fases de la mezcla [117-120].

Es necesario identificar las fronteras de la región supercrítica de la mezcla, el problema básico es que el punto crítico de mezcla es función de la composición, la cual va cambiando en función del tiempo de reacción en el caso de un reactor tipo batch o bien con la localización en un reactor de lecho fijo en continuo.

Los datos experimentales de mezclas, ya sean binarias o ternarias, disponibles actualmente son escasos y normalmente están centradas en composiciones muy particulares, basadas sobretodo en los procesos de extracción.

La solubilidad es otro de los ejemplos donde la ausencia de datos experimentales es notable. La solubilidad depende exponencialmente de la densidad mediante la siguiente ecuación [121].

$$y_2 = \frac{P_2^{sat}}{P} \frac{\phi_2^{sat} \exp \left[\int_{P_2^{sat}}^P \frac{v_2^s}{RT} dP \right]}{\phi_2^f} \quad (2.5)$$

donde y_2 es la solubilidad (fracción molar de sólido en el FSC).

II. Fluidos supercríticos en catálisis heterogénea.

P_2^{sat} es la presión de saturación del sólido.

ϕ_2^{sat} es el coeficiente de fugacidad del gas saturado.

v_2^s es el volumen molar del sólido.

ϕ_2^f es el coeficiente de fugacidad del fluido.

Como la fase sólida es incompresible entonces:

$$\int_{P_2^{sat}}^P \frac{v_2^s}{RT} dP \cong \frac{v_2^s(P - P_2^{sat})}{RT} \quad (2.6)$$

así en regiones cercanas al punto crítico donde la densidad varía muy fuertemente con la presión se pueden producir cambios notables en la solubilidad. Sin embargo la aplicación de esta ecuación está limitada al conocimiento que se tenga de los coeficientes de fugacidad a altas presiones y de la presión de saturación del sólido.

Tanto para el conocimiento del diagrama de fases, como para la determinación de las propiedades de los fluidos supercríticos en una mezcla se hace necesaria la existencia de una ecuación de estado para determinar las propiedades en estas regiones. Desgraciadamente las ecuaciones de estado más simples (gases ideales, Van der Waals, virial) no funcionan cuando se utilizan fluidos a altas presiones. Solo las ecuaciones de estado modificadas como la Redlich-Kwong o la Peng-Robinson, las cuales incorporan un término de fuerzas atrayentes dependiente de la temperatura, permiten aproximarse algo más. El uso de las reglas de mezcla adecuadas es otro factor que permite una mejor aproximación [122-124].

II.3. Propiedades de los fluidos supercríticos en catálisis heterogénea.

Las propiedades de los fluidos supercríticos permiten obtener mejoras substanciales en ciertas reacciones catalizadas heterogéneamente. Los efectos más importantes de utilizar los FSC son los siguientes:

Efecto de la presión en la velocidad de reacción. Tal y como hemos visto en el apartado anterior, el efecto de la presión sobre las constantes de velocidad depende de los volúmenes de activación (ΔV^\ddagger) de cada una de las reacciones elementales. Para los reactivos disueltos en disolventes supercríticos el efecto de la presión sobre la constante de velocidad refleja la fuerza relativa de las interacciones intermoleculares entre los reactivos y el estado de transición en el disolvente supercrítico. Este efecto

es muy diferente que en el caso de disolventes líquidos donde los volúmenes molares parciales son comparativamente muy pequeños, por lo que la diferencia entre velocidades de reacción puede dar información sobre el cambio de volumen cuando se pasa de los reactivos al estado de transición.

Control de la selectividad. El efecto de la presión sobre cada una de las velocidades de reacción puede ser diferente dependiendo de los volúmenes de activación (ΔV^\ddagger). Por consiguiente el incremento de la presión puede favorecer una de las reacciones en detrimento de las otras. Esto permite mejorar la selectividad de un producto en función de la presión y la temperatura de trabajo. De todas maneras como el conocimiento de los volúmenes de activación es complicado, el efecto se basa más en métodos experimentales. La adición de un cosolvente puede jugar también un papel importante a la hora de mejorar la selectividad a un producto determinado.

Optimización de la transferencia de masa y calor. Como ya se ha especificado anteriormente los FSC poseen difusividades más altas y viscosidades más pequeñas que los líquidos, permitiendo que las reacciones controladas por la difusividad en fase líquida puedan ser aceleradas trabajando en condiciones supercríticas. Los FSC tienen una conductividad térmica mayor que los gases, lo que permite una mejor transferencia de calor en este medio. Este efecto puede utilizarse para deshacerse del calor en reacciones muy exotérmicas en fase gaseosa.

Mejora en la vida del catalizador y regeneración del mismo. Los fluidos supercríticos poseen una solubilidad para los hidrocarburos pesados mucho más alta que los gases correspondientes. Estos hidrocarburos pesados actúan muchas veces como bloqueantes de la superficie activa del catalizador, desactivando el catalizador y formando coque. Esta desactivación puede ser reducida operando con fluidos supercríticos.

Optimización de la separación de productos. La dependencia de la solubilidad con la presión permite la precipitación de ciertos productos en función de una variación de la magnitud cerca del punto crítico. Esta propiedad es utilizada, por ejemplo, en la polimerización del etileno, donde el polímero es precipitado cuando alcanza un determinado peso molecular correspondiente al límite de solubilidad. En una reacción controlada por el equilibrio la continua eliminación del producto mejora la conversión de la reacción [117-120].

Los efectos de los fluidos supercríticos, sobre la velocidad de reacción, la selectividad o la vida del catalizador son a veces espectaculares. Es, en estos casos, donde la aplicación de los mismos compensa la alta inversión en equipamiento requerido para trabajar a presiones muchas veces extremadamente altas.

II.4. Disminución de la coquización en reacciones catalizadas heterogéneamente en condiciones supercríticas.

Diversos han sido los trabajos publicados en los que se aplican las propiedades de los fluidos supercríticos a reacciones catalizadas heterogéneamente. En el siguiente apartado haremos un resumen de las más significativas.

II.4.1. Isomerización del 1-Hexeno sobre un catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃.

Tischler *et al.* [125] estudiaron la isomerización geométrica del 1-Hexeno sobre un catalizador de Pt sobre γ -Al₂O₃. La reacción tiene la ventaja de que las propiedades supercríticas de reactivo ($P_c=31.7$ bar y $T_c=231$ °C) y productos, diferentes isómeros del 1-Hexeno, son muy similares. Condición que facilita el conocimiento del comportamiento de las fases de la mezcla de reacción.

La reacción se realizó con una alimentación en condiciones de temperatura de 250 °C justo por encima de la crítica ($T_r= 1.04$) y de presión de 15 (subcrítica) y 500 bar ($P_r=16$). Cuando la reacción se desarrolló a 15 bar se observaba una progresiva disminución de la conversión. Contrariamente, cuando la reacción se realizó a 500 bar, no solo la conversión era mayor, sino que la estabilidad de la misma era constante durante más de 15 horas.

Basándose en el incremento de los oligómeros del hexeno que salían por el efluente del reactor, Tishler *et al.* [125] concluyeron que la estabilidad de la actividad del catalizador era debida a la extracción por parte de la mezcla supercrítica de estos oligómeros que eran los precursores del coque desactivante. Dando como resultado un aumento de la vida activa del catalizador, así como de la actividad del mismo.

Subramaniam *et al.* [126,127] exploraron la misma reacción, con el mismo catalizador, pero utilizando una γ -alúmina con un diámetro de poro medio de unos 50Å. El objetivo de estos estudios era intentar responder a dos preguntas. La primera era si eran necesarias presiones tan altas como las utilizadas por Tishler [125] para estabilizar la actividad, y la segunda si se pudiese realizar la misma reacción mediante catalizadores de tamaño de poro más pequeño (en el rango del mesoporo y del microporo) sin tener problemas difusionales.

La respuesta a la primera pregunta, fue que a presiones mucho más reducidas (entre 35 y 70 bar, P_r entre 1 y 2 aprox.) , la velocidad de extracción de los precursores del coque era superior a la velocidad de formación de los mismos.

Para responder la segunda de las preguntas Subramanian *et al.* [126,127] realizaron un estudio cinético de la reacción en condiciones supercríticas. Este daba una energía de activación de la reacción dos veces más grande que en condiciones de presión atmosférica donde el catalizador se desactiva más fácilmente. En las pendientes de las gráficas de Arrhenius realizadas a diferentes presiones supercríticas se observa un decrecimiento de la pendiente, saliendo de la linealidad, a medida que aumenta la presión y la temperatura por encima del punto crítico. Puesto que en estas condiciones no se observó la formación alguna de coque sobre el catalizador, ni desactivación aparente, esta no conservación de la linealidad fue atribuida a las limitaciones difusionales debidas al tamaño de poro del catalizador.

De esta manera, pueden encontrarse unas condiciones óptimas de reacción donde el factor de efectividad del catalizador, definido como el coeficiente entre la actividad del catalizador real partida por la actividad del catalizador sin limitaciones de difusión interna, se maximiza. En esta reacción estas condiciones son próximas al punto crítico.

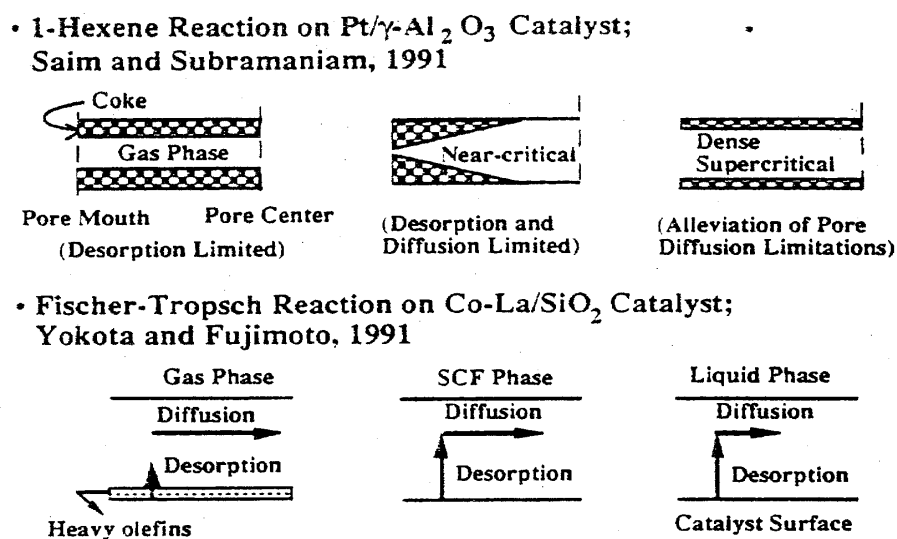


Figura II.2. Esquema de los procesos de evolución de la coquización en la isomerización del 1-hexeno y de la extracción de productos olefinicos en la reacción de Fischer-Tropsch en las diferentes fases.

II.4.2. Alquilación del 1-buteno y el isobutano sobre catalizadores sólidos ácidos.

II. Fluidos supercríticos en catálisis heterogénea.

El proceso industrial de alquilación utiliza ácidos como el sulfúrico y el fluorhídrico, el coste de regeneración de estos ácidos, así como los problemas medioambientales que presentan han impulsado la investigación en la búsqueda de un proceso más económico y más limpio [118].

El empleo de catalizadores sólidos se presentó como la opción más viable, sin embargo existen varios problemas: rápida degradación de los catalizadores por coquización, calidad del producto inaceptable y degradación del catalizador cuando se intenta regenerar térmicamente[118].

Para mejorar la extracción de los precursores de la coquización que se producía durante la reacción se intentó la misma en medio supercrítico, normalmente por encima de la presión y temperatura crítica del isobutano ($P_c=31.7$ bar y $T_c=231$ °C) , el cual se encuentra en exceso.

Funamoto *et al.* [128] utilizaron como catalizador zirconia sulfatada para comparar la velocidad de desactivación a varias presiones. El mínimo de desactivación se producía en la zona próxima al punto crítico de la mezcla de alimentación. Este punto también coincidía con el máximo de área BET, de los catalizadores usados. Sin embargo cuando la temperatura de reacción sobrepasaba los 135 °C, se producían las reacciones paralelas de *cracking* y oligomerización, las cuales daban una calidad inaceptable al producto de la alquilación.

Clark y Subramanian [129] utilizaron CO₂ ($P_c= 71.8$ bar, $T_c= 31.1$ °C) como diluyente para rebajar la temperatura crítica de la mezcla de reacción. Esto permitía trabajar a temperaturas de reacción bajas, necesarias para evitar las reacciones secundarias, y a la vez en fase supercrítica, por lo que estabilizaban la actividad del catalizador y evitaban su desactivación por coquización Los catalizadores utilizados fueron zirconia sulfatada y la zeolita USY. Sin embargo la actividad en fase supercrítica, aunque estable, era baja (la fracción de producto alquilado era cerca de un 5%).

Operando con reacciones que implicaban hidrocarburos Manos y Hofmann [121] probaron la reacción de desproporción del etil benceno en dietil benceno y benceno utilizando como catalizador la zeolita HY. Encontraron que en el rango de presiones a las que trabajaron hasta una P_r de 3 aproximadamente, el coque formado era muy inferior a trabajar en condiciones de P atmosférica. Sin embargo también encontraron que no era posible reactivar totalmente un catalizador ya desactivado. Las conclusiones que sacaron de estos hechos es que si bien la solubilidad del coque en etil benceno no era suficiente para reactivar el catalizador, los precursores del coque si lo eran lo que permitía una prolongación del tiempo de vida del catalizador.

II.4.3. Síntesis de Fischer-Tropsch.

La síntesis de Fischer-Tropsch (obtención de hidrocarburos a partir de CO e H₂) en medio supercrítico fue realizada inicialmente por Fujimoto *et al.* [130,131] los cuales demostraron que cuando la reacción era realizada en hexano en condiciones supercríticas, la proporción de productos olefínicos a la salida del reactor era mayor que la de la reacción realizada en fase gas o en fase líquida. Este proceso es debido a que las olefinas, productos primarios de la reacción, se generan y se adsorben en la superficie del catalizador. Cuando la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa estos productos son más difícilmente desadsorbidos (las olefinas de alto peso molecular no se detectan a la salida del reactor). En condiciones supercríticas la solubilidad de las olefinas es mucho mayor por lo que la desorción de estos productos de alto peso molecular es más fácil. En el caso de la fase líquida donde la solubilidad de las olefinas en una fase líquida apolar es elevada, la menor presencia de olefinas es debida a que la transferencia de masa en los líquidos es mucho menor que en los FSC. Como consecuencia de este mayor tiempo de residencia las olefinas pueden sufrir un proceso de hidrogenación (ver figura II.2.)

Bochniak y Subramanian [136] realizaron la reacción de Fischer-Tropsch en medio supercrítico utilizando hexano como cosolvente. El reactor era de lecho fijo y se utilizó un catalizador comercial de hierro y cobre dopado con potasio. Los experimentos se realizaron a 35, 55 y 70 bar a 240 °C (1.01T_c) La conversión del gas de síntesis decrecía con la presión. Sin embargo la constante de velocidad efectiva se incrementa con la presión desde 35 a 55 bar y se mantiene entre 55 y 70 bar donde la densidad del n-hexano es más insensible a los cambios de presión. Esto implica que el factor de efectividad total del catalizador se incrementa con la presión cuando la temperatura (y la constante de velocidad) permanece constante. Si la conversión del gas de síntesis está limitada por el coeficiente de transferencia de masa externa (y en consecuencia por el factor de efectividad) la conversión debería decrecer cuando la presión se incrementara. La interpretación que hacen los autores es que el incremento en el factor de efectividad a altas presiones es debido a la disminución de las limitaciones de la difusión dentro los poros. Este hecho sería debido a una extracción mayor de los hidrocarburos pesados en los canales debido a densidades parecidas a las de los líquidos y difusividades mayores que las de los líquidos La mejora de las limitaciones de difusión dentro de los poros compensa el incremento de estas limitaciones difusionales de los reactivos al trabajar a más altas presiones.

Fan *et al.* [133] estudió el efecto del tamaño de poro del soporte del catalizador en fase supercrítica en la síntesis de Fischer-Tropsch. Los autores encontraron que incrementando el tamaño del poro del soporte de 84 a 200 Å, el factor de efectividad

II. Fluidos supercríticos en catálisis heterogénea.

se incrementa dos o tres veces y las difusividades efectivas del CO y el H₂ se incrementan aproximadamente entre cinco y seis veces.

II.4.4. Reacciones de cracking.

Süer *et al.* [134] usando una técnica de infrarrojo in situ estudiaron el *cracking* del n-heptano en régimen supercrítico usando como catalizador una zeolita tipo Y.

En régimen supercrítico se encontró que las frecuencias de absorción del IR de los enlaces C-H se veían alteradas. Fijándose en las bandas de los sitios ácidos de Brønsted del catalizador, estas bandas disminuían cuando se trabajaba en régimen subcrítico debido a que los protones eran desplazados por los reactivos y productos de la reacción. En consecuencia aparece una nueva banda infra-roja que corresponde a las interacciones de los sitios ácidos con los reactivos y productos de reacción. Cuando se trabajaba en régimen supercrítico, la banda original de los sitios ácidos de Brønsted recuperaba intensidad, y la de la interacción sitios ácidos-reactivos o productos perdía intensidad. Esto se interpretaba como una recuperación de la actividad de estos sitios cuando se trabajaba en régimen supercrítico.

III Objetivos

Tal y como hemos visto en el anterior apartado la aplicación de los fluidos en estado supercrítico o cercano al punto crítico puede ser de gran interés en catálisis heterogénea. En el caso de la reacción de metanol a hidrocarburos no se ha encontrado ningún referente en la literatura de realización de la reacción a presiones medias o altas (por encima de los veinte bar)

Uno de los aspectos más interesantes de los fluidos supercríticos es su capacidad de extracción del coque desactivante de los poros del catalizador, debido a su mayor capacidad de solubilización del mismo. Sin embargo el efecto de la presión sobre la reacción también puede modificar muchos aspectos de la misma.

Como consecuencia el objetivo general de esta tesis es estudiar el comportamiento del tiempo de vida de la reacción de metanol a olefinas utilizando como catalizador la zeolita ZSM-5 en condiciones cercanas a la fase supercrítica.

Dentro de este objetivo general podemos desglosar una serie de objetivos específicos que serán desarrollados consecutivamente para alcanzar el objetivo final de la tesis.

Estos objetivos específicos serán:

Estudio del comportamiento termodinámico de diferentes reacciones modelo dentro de la reacción de metanol a hidrocarburos en función de la presión y la temperatura.

Estudio de la posibilidad de añadir un disolvente al metanol de la alimentación con el objetivo de rebajar el punto crítico de la alimentación.

Estudio del diagrama de fases y de la existencia de una región supercrítica de la mezcla reaccionante compuesta por metanol, dimetiléter y agua.

Construcción de un equipo experimental y diseño de un método de análisis y optimización de las condiciones experimentales para realizar la reacción a altas presiones y a presión atmosférica y a temperaturas entre 300 y 400 °C.

Estudio del comportamiento de la reacción de metanol a hidrocarburos sobre la zeolita ZSM-5 en función de las variables presión y temperatura.

Estudio del tiempo de vida en condiciones de baja presión y condiciones cercanas a la región supercrítica.

Estudio del grado de desactivación por coquización del catalizador ZSM-5 después de los estudios del tiempo de vida a diferentes condiciones de reacción.

IV Materiales y métodos

IV.1. Cálculos termodinámicos previos

IV.1.1. Cálculo de constantes de equilibrio mediante las funciones de exceso.

Para calcular las constantes de equilibrio ha sido necesario evaluar las propiedades termodinámicas de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de algunas de las diversas reacciones que tienen lugar en nuestro sistema entre ellas las de formación del dimetiléter, del etileno, del propileno, del metano etc a diferentes condiciones de presión y temperatura.

Para tal objetivo se han utilizado las funciones de exceso para los reactivos y productos puros en estado gaseoso. Para evaluar estas funciones de exceso se ha utilizado el método de los estados correspondientes mediante las correlaciones de Pitzer [135,136] para entalpía y entropía residuales.

$$\left[\frac{(H^0 - H)}{RT_c} \right] = \left[\frac{(H^0 - H)}{RT_c} \right]^{(0)} + \omega \left[\frac{(H^0 - H)}{RT_c} \right]^{(1)} \quad (4.1)$$

$$\left[\frac{(S^0 - S)}{R} \right] = \left[\frac{(S^0 - S)}{R} \right]^{(0)} + \omega \left[\frac{(S^0 - S)}{R} \right]^{(1)} \quad (4.2)$$

donde S^0 y H^0 son los valores de entropía y entalpía en el estado de referencia y S y H son los valores de entropía y entalpía a la P y T que queremos calcular

Los términos (0) y (1) pueden ser evaluados mediante las tablas de Lee y Kesler [135,136] mediante la P y T reducidas de cada uno de los compuestos que intervienen en las reacciones

El estado de referencia utilizado es el del gas ideal a la misma presión y temperatura.

Para calcular los valores de entropía y entalpía en el estado de referencia se ha partido de los valores de la entalpía y la entropía estándar a 1 atmósfera y 298 K.

Se calcularon los valores S^0 y H^0 mediante las ecuaciones de variación de la entropía y la entalpía para gases ideales:

$$H_{P,T}^0 = H_{1atm,298K}^0 + \int_{298}^T C_p dT \quad (4.3)$$

$$S_{P,T}^0 = S_{1atm,298K}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT - R \ln P \quad (4.4)$$

IV.1.2. Cálculo de constantes supercríticas de mezcla con disolventes

Para calcular las constantes críticas T_c y P_c de la mezcla del reactivo más el disolvente se utilizaron las técnicas de Chueh y Praunitz [135] y de Kreglewski y Kay [137] respectivamente.

IV.1.2.1. Método de Chueh y Praunitz para calcular la temperatura crítica de mezcla.

La temperatura crítica de mezcla normalmente no es una media lineal de las temperaturas críticas de los componentes puros. Chueh y Praunitz [135] definieron una fracción de superficie θ_j

$$\theta_j = \frac{y_j V_{cj}^{2/3}}{\sum_i y_i V_{ci}^{2/3}} \quad (4.5)$$

y la relacionaron con la temperatura crítica de mezcla:

$$T_{CT} = \sum_j \theta_j T_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j \tau_{ij} \quad (4.6)$$

donde y_j es la fracción molar del componente j .

V_{cj} es el volumen crítico de j .

T_{cj} es la temperatura crítica de j .

T_{CT} es la temperatura crítica de mezcla.

τ_{ij} es un parámetro de interacción. τ_{ii} se considera 0 y τ_{ij} ($i \neq j$) se puede estimar para diferentes tipos de interacciones binarias mediante la siguiente ecuación.

$$\psi_T = A + B\delta_T + C\delta_T^2 + D\delta_T^3 + E\delta_T^4 \quad (4.7)$$

IV Materiales y métodos

donde

$$\Psi_T = \frac{2\tau_{ij}}{T_{ci} + T_{cj}} \quad \text{y} \quad \delta_T = \left| \frac{T_{ci} - T_{cj}}{T_{ci} + T_{cj}} \right| \quad (4.8) \text{ y } (4.9)$$

Los coeficientes de la ecuación (4.7) fueron tabulados para algunos tipos de mezclas binarias [135]. Para utilizarlos se debe cumplir la condición de que $0.5 \geq \delta_T \geq 0$.

En nuestro caso tenemos dos tipos de mezclas, utilizado como disolvente un aromático (benceno y tolueno) o cuando utilizamos un hidrocarburo no aromático como el ciclohexano. Para ambos casos los valores de los coeficientes de la ecuación 4.7 vienen dados por la tabla IV.1.

Tabla IV 1 Valores de los coeficientes de la ecuación 4.3 para los hidrocarburos utilizados como disolventes

	Disolvente aromático	Disolvente no aromático
A	-0.0219	-0.0076
B	1.227	0.287
C	-24.277	-1.343
D	147.673	5.443
E	-259.433	-3.038

Este método fue evaluado para mezclas hidrocarburo-no hidrocarburo. Los resultados mostraban que era el método sencillo que cuantitativamente daba un error medio más bajo para este tipo de sistemas [135].

IV.1.2.2. Método de Kreglewski y Kay para calcular la presión crítica de mezcla.

La dependencia de la presión crítica de mezcla con la fracción molar es a menudo no-lineal, y no siempre las aproximaciones calculadas son buenas, en nuestro caso como las fracciones molares de cosolvente utilizadas son próximas a 1, podemos considerar que estos cálculos nos aproximan a un valor de referencia de la presión crítica.

Kreglewsky y Kay [136] propusieron una expresión aproximada para la presión crítica de una mezcla (P_{CT}) usando la teoría de la solución conformal. Para realizar este cálculo se requiere haber obtenido la T_{CT} , la cual hemos hallado mediante el método de Chueh y Praunitz. Para determinar la P_{CT} primero debemos obtener los volúmenes

molales de cada componente a una temperatura reducida de 0.6 (V_i^*). Kreglewski tabuló estos volúmenes para varias sustancias puras [137]. En nuestro caso los valores para las sustancias utilizadas son:

Tabla IV.2 Valores de los volúmenes molales a una $T_r=0.6$ (V_i^) para las sustancias puras empleadas en las mezclas reaccionantes.*

Sustancia	V_i^*
Metanol	41.2
Tolueno	113.9
Benceno	93.97
Ciclohexano	113.5

Para el caso de mezclas binarias, que es el que nos ocupa, las ecuaciones son las siguientes:

En primer lugar hay que calcular el volumen molal a $T_r=0.6$ de la mezcla (V_{12}^*).

$$V_{12}^* = \frac{[(V_1^*)^{1/3} + (V_2^*)^{1/3}]^3}{8} \quad (4.10)$$

Después calcular la diferencia de volúmenes molales a $T_r=0.6$ de la mezcla (V^*).

$$V^* = V_1^* y_1 + V_2^* y_2 + (2V_{12}^* - V_1^* - V_2^*) y_1 y_2 \quad (4.11)$$

donde y_j es la fracción molar del componente j .

A continuación se calculan las fracciones de superficie definidas como:

$$\theta_1 = \frac{y_1 V_1^{*2/3}}{y_1 V_1^{*2/3} + y_2 V_2^{*2/3}} \quad (4.12)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 \quad (4.13)$$

Seguidamente calculamos las constantes a $Tr = 0.6$

$$T_{12}^* = \frac{2V_{12}^{*1/3}}{V_1^{*1/3}/T_{c1} + V_2^{*1/3}/T_{c2}} \quad (4.14)$$

$$T^* = V^{*1/3} \left[\frac{T_{c1}\theta_1}{V_1^{*1/3}} + \frac{T_{c2}\theta_2}{V_2^{*1/3}} + \left(\frac{2T_{12}^*}{V_{12}^{*1/3}} - \frac{T_{c1}}{V_1^{*1/3}} - \frac{T_{c2}}{V_2^{*1/3}} \right) \theta_1\theta_2 \right] \quad (4.15)$$

donde T_{cj} es la temperatura crítica de j.

A continuación promediamos los factores ascéntricos obteniendo un factor ascéntrico de mezcla:

$$\omega_{12} = \frac{2}{1/\omega_1 + 1/\omega_2} \quad (4.16)$$

$$\omega = \omega_1\theta_1 + \omega_2\theta_2 + (2\omega_{12} - \omega_1 - \omega_2)\theta_1\theta_2 \quad (4.17)$$

donde ω_j es el factor ascéntrico de cada especie j. Finalmente

$$P^* = \frac{T^*}{V^{*1/3}} \frac{P_{c1}\theta_1 + P_{c2}\theta_2}{T_{c1}\theta_1/V_1^{*1/3} + T_{c2}\theta_2/V_2^{*1/3}} \quad (4.18)$$

y

$$P_{cT} = P^* \left[1 + (5.808 + 4.93\omega) \left(\frac{T_{cT}}{T^*} - 1 \right) \right] \quad (4.19)$$

donde T_{cT} se ha calculado anteriormente mediante el método de Chueh y Prausnitz.

IV.1.3. Predicción del equilibrio líquido-vapor y de los puntos supercríticos de la mezcla ternaria metanol-dimetiléter-agua mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson.

IV.1.3.1. Ecuaciones del equilibrio líquido-vapor y ecuación cuadrática de Peng-Robinson.

Para conocer el comportamiento de las fases y determinar las condiciones en las cuales la mezcla reactiva ternaria formada por metanol, dimetiléter y agua se comportará como un fluido supercrítico hay que resolver el equilibrio líquido-vapor a altas presiones de la mezcla reactiva

El equilibrio líquido-vapor a altas presiones viene expresado en términos de la constante de partición K para cada uno de los componentes i.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (4.20)$$

Donde y_i y x_i son las fracciones molares de la fase vapor y de la fase líquida respectivamente.

La condición del equilibrio entre fases viene dada por la igualdad entre las fugacidades para cada uno de los componentes de la fase vapor y la fase líquida.

$$f_i^V = f_i^L \quad (4.21)$$

Donde f es la fugacidad y los superíndices V y L indican vapor y líquido respectivamente. El coeficiente de fugacidad ϕ_i para cada uno de los compuestos de la mezcla se define como:

$$\phi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad \text{y} \quad \phi_i^L = \frac{f_i^L}{x_i P} \quad (4.22) \text{ y } (4.23)$$

El cálculo de los coeficientes de fugacidad se puede realizar mediante una ecuación de estado, en este caso viene dado por las siguientes ecuaciones:

$$RT \ln \phi_i^L = \int_{V_i}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z^L \quad (4.24)$$

$$RT \ln \phi_i^V = \int_{V_i}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z^V \quad (4.25)$$

Donde Z es el factor de compresibilidad ($Z=PV/RT$) y n_i el número de moles de cada uno de los compuestos.

En los casos de fluidos supercríticos y a falta de ecuaciones de estado que predigan más correctamente, tradicionalmente se ha utilizado la ecuación de estado cuadrática de Peng-Robinson [135,136]. La forma de la cual es

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (4.26)$$

IV Materiales y métodos

donde P es la presión, V el volumen, T la temperatura, R la constante universal de los gases, a y b son dos parámetros, el primero atractivo y el segundo repulsivo que se calculan para cada una de las especies químicas puras mediante las siguientes ecuaciones:

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + f\omega(1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (4.27)$$

$$f\omega = 0.37464 + 1.54266\omega - 0.26992\omega^2 \quad (4.28)$$

$$b = \frac{0.07780R^2T_c^2}{P_c} \quad (4.29)$$

donde P_c es la presión crítica, T_c la temperatura crítica y ω el factor ascéntrico.

Para aplicar la ecuación de Peng-Robinson en una mezcla tendremos que utilizar las reglas de mezclado para calcular los parámetros atractivo y repulsivo de la misma. En nuestro caso, siguiendo también otros ejemplos anteriores[122,123] utilizaremos las reglas de mezcla cuadráticas. Estas reglas de mezclado no son las más exactas, pero podemos disponer de los datos necesarios que se encuentran en la literatura.

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad (4.30)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (4.31)$$

Donde a_m y b_m son los parámetros atractivo y repulsivo de mezcla y \bar{k}_{ij} es el coeficiente binario de interacción.

La ecuación de Peng-Robinson puede escribirse mediante el factor de compresibilidad ($Z = PV/RT$)

$$Z^3 - (1 - B^\circ)Z^2 + (A^\circ - 2B^\circ - 3B^{\circ 2})Z - A^\circ B^\circ + B^{\circ 2} + B^{\circ 3} = 0 \quad (4.32)$$

donde

$$A^\circ = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad \text{y} \quad B^\circ = \frac{b_m P}{RT} \quad (4.33) \text{ y } (4.34)$$

El cálculo del coeficiente de fugacidad se obtiene de aplicar la ecuación (4.32) a las ecuaciones (4.24 y 4.25)

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B^\circ) + \frac{A^\circ}{B^\circ 2\sqrt{2}} \left(\frac{b_i}{b} - \delta_i \right) \ln \frac{Z + B^\circ (1 + \sqrt{2})}{Z + B^\circ (1 - \sqrt{2})} \quad (4.35)$$

donde

$$\frac{b_i}{b} = \frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum_j y_j T_{cj} / P_{cj}} \quad (4.36)$$

$$\delta_i = \frac{2a_j^{1/2}}{a} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad (4.37)$$

IV.1.3.2. Procedimiento de cálculo del equilibrio líquido-vapor.

El procedimiento de cálculo para determinar el equilibrio líquido-vapor consiste en los siguientes pasos:

-Poner como parámetros iniciales $L=0.5$, $x_i=y_i=z_i=0.5$ donde z_i es la fracción total de producto i y L es la fracción de fase líquida.

Resolver la ecuación de Peng-Robinson en función del factor de compresibilidad (ecuación 4.32) para Z^L y Z^V .

Calcular los coeficientes de fugacidad en fase líquida y vapor de cada uno de los componentes ϕ_i^L y ϕ_i^V mediante la ecuación 4.35.

Calcular el coeficiente de partición para cada uno de los componentes de la mezcla $K_i = \phi_i^L / \phi_i^V$

Ver si $\sum_i (x_i - y_i) = 0$ donde $x_i = z_i / [K + L(1 - K_i)]$ y $y_i = K_i x_i$.

Si $\sum_i (x_i - y_i)$ no es igual a cero, ajustar L de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$L_{nueva} = L_{anterior} - \frac{\sum \{ [z_i (K_i - 1)] / [K_i + (1 - K_i)L] \}}{\sum \{ [z_i (K_i - 1)^2] / [K_i + (1 - K_i)L]^2 \}} \quad (4.38)$$

- Volver al paso 2 y recalculer todos los pasos hasta que $\sum_i (x_i - y_i)$ se ajuste a

0.

IV.2. Equipo y técnicas experimentales.

IV.2.1. Reactivos utilizados.

Los reactivos utilizados han sido metanol, tolueno y benceno (Panreac, químicamente puro 99%).

Para las calibraciones del método cromatográfico ha sido necesaria una mezcla de hidrocarburos gases C1-C4 compuesta por metano, etano, etileno, propano, propileno, butano y 1-buteno al 2% en volumen (pureza 99,99%) disueltos en nitrógeno suministrada por CARBUROS METALICOS.

Los gases utilizados para el análisis cromatográfico son He (pureza 99,999%, aire y H₂ (pureza 99.995%). Otro gas utilizado es el Argón (pureza 99,995%).

IV.2.2. Equipo experimental

Para la realización de este trabajo se tuvo que montar un equipo experimental que soportara las presiones y temperaturas de trabajo necesarias para esta reacción

El equipo permite trabajar con reacciones catalíticas en las cuales los reactivos sean líquidos a presión y temperatura ambientes. En el reactor los reactivos pueden ser líquidos, gases o fluidos supercríticos siempre que su presión crítica sea inferior a 140 bar aproximadamente. El equipo también permite trabajar con mezclas con cosolventes, muy útiles al trabajar con fluidos supercríticos.

El equipo esta basado en un reactor catalítico de lecho fijo en continuo que permite trabajar a presiones de hasta 140 bar y temperaturas máximas de 550°C.

El equipo empieza en un depósito consistente en un cilindro metálico de una capacidad de 3 litros, donde se deposita el reactivo líquido (metanol puro o mezcla con cosolvente). El cilindro tiene dos entradas, una se utiliza para cargar el líquido, la otra es utilizada para introducir un gas inerte (normalmente Ar) el cual es utilizado como fuerza de empuje del líquido. El gas inerte es introducido desde una línea de baja presión (hasta 10 bar).

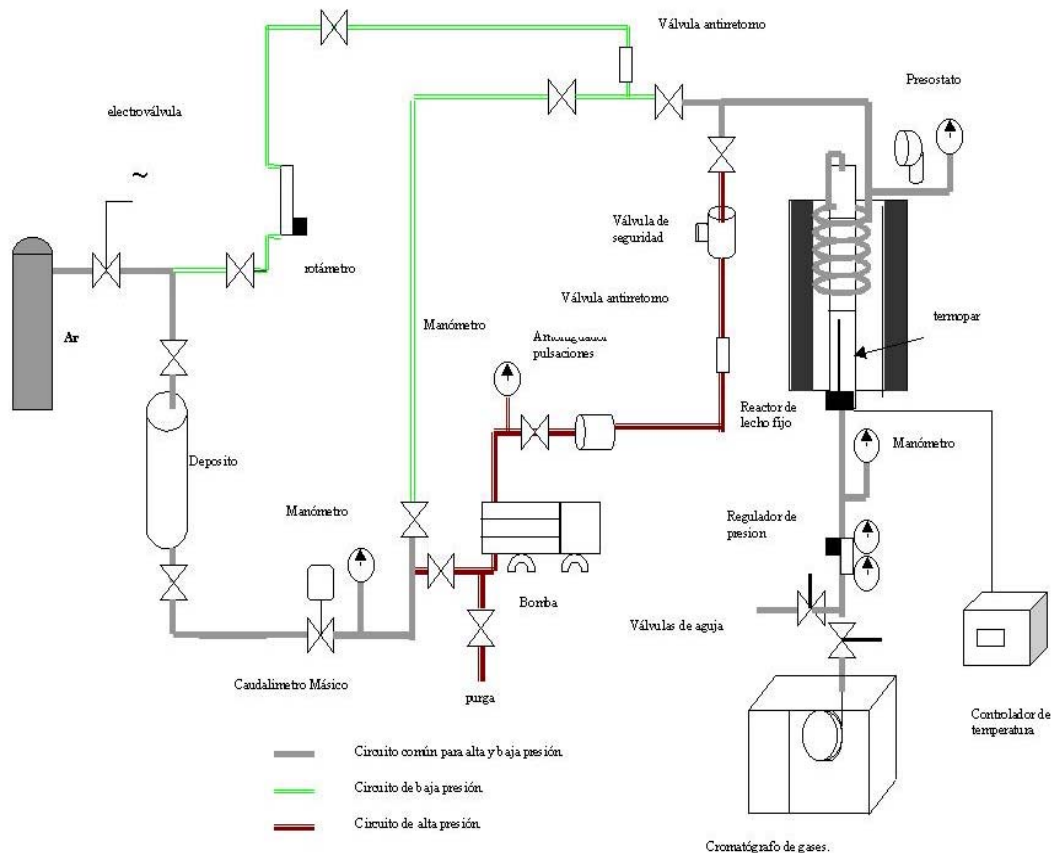


Figura IV.1. Esquema de los sistemas de alta y baja presión

A la salida del depósito se encuentra un manómetro para indicar la presión a la cual se encuentra el líquido, seguida a continuación de una electroválvula de seguridad en posición normalmente abierta. Esta electroválvula nos permitirá cerrar el flujo de reactivo en caso de sobrepresión o exceso de temperatura. A continuación hay una válvula de todo o nada que permite el paso del líquido hacia el resto del sistema.

El caudal es medido mediante un caudalímetro másico para líquidos BRONKHORST L2C2-FA-11-P el cual permite la medida de caudales entre 0.01 y 4 ml/min de metanol permitiendo trabajar con presiones de hasta 120 bar.

Después de un grifo de purga está una bomba de líquidos PULSA 680 S-E. La bomba es de membrana de teflón, con una regulación del caudal entre 0.2 y 4 ml/min de metanol, permitiendo alcanzar presiones de hasta 150 bar, también se utilizó una bomba ELDEX para caudales menores comprendidos entre 0.05 y 0.4 ml/min.

IV Materiales y métodos

Un manómetro situado a continuación junto con una válvula de bola nos permite regular la presión de salida de la bomba. Seguidamente encontramos una válvula antiretorno y un amortiguador de pulsaciones cuya misión es estabilizar el flujo saliente de la bomba.

Detrás encontramos un manómetro para medir la presión de entrada al reactor y un presostato, NARCONTROL. Este último nos evita sobrepresiones mandando una señal de relé, en caso de que la presión sea superior a una presión consignada con anterioridad, al dispositivo de seguridad, que veremos posteriormente.

El reactor catalítico se encuentra dentro de un horno de resistencia eléctrica conectado a un controlador de temperaturas EURO THERM 2408. El controlador permite la realización de hasta 6 programas de regulación de temperatura. El límite máximo de temperatura viene limitado por las resistencias del horno, con dos resistencias de 1000 watts, la máxima temperatura de trabajo es de unos 550°C. El controlador también permite fijar una temperatura de alarma, que cuando es sobrepasada manda una señal de relé al dispositivo de seguridad, apagando el equipo.

Dentro del horno encontramos también un serpentín de precalentamiento con tubo de 1/8 " de unos 5 metros de longitud, antecedido de una válvula antiretorno, cuya misión es evitar un retroceso del fluido causado por la expansión resultante de un posible cambio de fase que se produciría al calentar el mismo.

El reactor catalítico es un tubo de acero 316 de 3/8 " de diámetro exterior. El catalizador está situado en una placa porosa de acero en forma de cilindro hueco con un tamaño de poro de 2 μ m que se sustenta por un estrechamiento del tubo. Se añade una cantidad de α -Al₂O₃ (corindón) con dos tamaños de partícula: 2-3 mm y 0.3-0.6 mm, material inerte que permite rellenar los posibles huecos existentes entre la placa porosa y la pared interior del tubo, estabilizando así el lecho catalítico.

Dentro del reactor se colocan dos termopares de tipo K, uno situado justo por encima del lecho catalítico que va conectado al controlador de temperatura y otro por debajo de la placa porosa que va conectado a un lector de temperatura. De manera que la temperatura de reacción se controla mediante el termopar superior y el termopar inferior permite la medida del gradiente de temperatura producida por la reacción.

Después del reactor encontramos un manómetro para medir la presión de salida del reactor junto con un filtro de tamaño de poro de 1 μ m para evitar que cualquier partícula sólida que pudiera salir del reactor se escapara hasta el cromatógrafo que hay a continuación.

En paralelo con el reactor se encuentra un by-pass, que discurre fuera del horno, éste es necesario sobretodo para alcanzar la presión supercrítica dentro del reactor de forma correcta, como veremos posteriormente.

Un regulador de retropresión (back pressure regulator) VERIFLO APR1 cierra el circuito de alta presión permitiendo delimitar la presión de trabajo del sistema hasta valores de 140 bar.

A continuación hay situado un cromatógrafo de gases SHIMATZU GC 17 A para analizar los productos de reacción on line con una válvula VALCO de seis vías de inyección automática accionada eléctricamente y controlada por ordenador.

El trayecto entre el horno y el cromatógrafo está calentado por un cordón calefactor controlado mediante un termopar tipo K y un controlador de temperatura EURO THERM 4024, estando aislado térmicamente mediante lana de vidrio para mantenerlo a una temperatura de unos 220 °C y así evitar que los productos líquidos de la reacción condensen antes del cromatógrafo de gases.

A la salida de los productos del cromatógrafo hay un condensador emplazado en un baño de hielo para licuar los posibles productos líquidos de la reacción mientras los gases son enviados al extractor de la campana.

El sistema también permite la entrada de otros gases en el reactor, tales como Ar, aire o incluso H₂, a baja presión y Ar a alta presión. Los gases a baja presión son necesarios para reducir o activar los catalizadores y para evacuar el metanol del sistema de reacción después de un experimento. En el caso del argón a alta presión se utiliza para hacer pruebas de estanqueidad del sistema o para rellenarlo con gas a alta presión en el caso de los experimentos en condiciones supercríticas como veremos más tarde en la metodología de operación.

La regulación de los gases a baja presión se hace mediante unos rotámetros de gases AABORG que miden flujos de argón (o aire) entre 0.3 y 10 ml/seg. Los flujos son algo superiores en el caso del hidrógeno.

Cuando se trabaja a baja presión, se instala una válvula de microrregulación después de la bomba, para provocar una caída de carga suficiente para el funcionamiento de la bomba y para poder regular más finamente el caudal.

IV.2.3. Sistema de seguridad.

El anterior sistema de reacción lleva incorporado un sistema de seguridad que actúa en caso que se detecten sobrepresiones o temperaturas excesivas en el sistema.

El sistema de seguridad lleva incorporado el presostato NACONTROL, un interruptor marcha/ paro y el relé del controlador de temperatura EUROTHERM 4048 del horno conectados a un contactor eléctrico, normalmente abierto, situado en un interruptor magnetotérmico de corriente alterna trifásica de 380 V y 16 A de intensidad, que regula la alimentación eléctrica del sistema.

El sistema funciona de tal manera que la corriente trifásica inicial de 380V y 16 A entra en el interruptor magnetotérmico. A la salida de éste, situamos un contactor de estado sólido que corta la corriente en caso que le venga una señal de relé del presostato, del controlador del horno o un cierre en el interruptor marcha / paro del sistema.

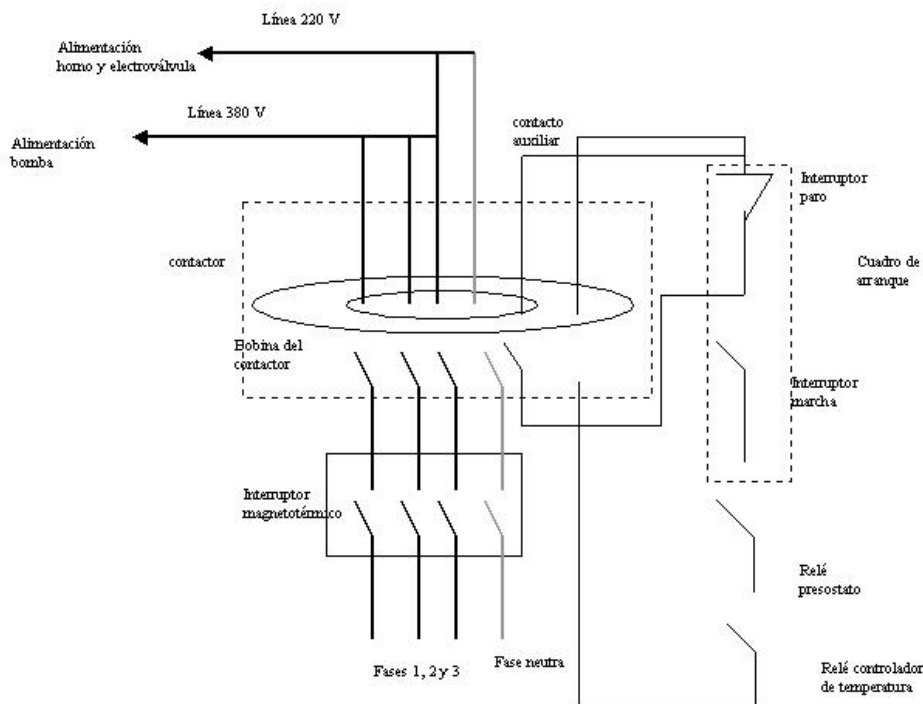


Figura IV.2. Esquema del circuito eléctrico y de seguridad del montaje experimental

Después del contactor la corriente eléctrica trifásica de 380 V es separada en una línea de 380 V para la alimentación eléctrica de la bomba y en una línea monofásica

de 220 V para alimentar el horno eléctrico, la electroválvula y el cordón térmico que termoestatiza la inyección del cromatógrafo.

Cuando hay una sobrepresión en el sistema o una temperatura superior a la de alarma en el horno, o bien el presostato o bien el controlador de temperatura manda una señal de relé al contactor que cierra la línea trifásica inicial cerrando la alimentación eléctrica a la bomba y del horno y cerrando la electroválvula de manera que se impide la entrada del reactivo en el sistema. Todo el sistema de reacción queda pues cerrado.

El sistema puede volverse a poner en marcha mediante el interruptor marcha / paro gracias a un contacto auxiliar que va en paralelo a la línea principal.

IV.2.4. Método de operación del sistema a alta presión.

Para análisis de coquización en sistemas a alta presión es necesario una metodología de trabajo que impida la subida progresiva de presión en el sistema, pues esta modificaría la coquización del catalizador. Por esta razón se probaron varias metodologías. La que nos dio unos resultados más fiables, es la de llenar el reactor con un inerte a alta presión y posteriormente introducir el reactivo progresivamente a contrapresión, desplazando el inerte por el reactivo.

El método de operación del sistema para altas presiones es el siguiente:

- 1- Colocación de la placa porosa dentro del reactor.
- 2- Pesada de la cantidad de corindón que es utilizado como inerte. El inerte es necesario para evitar que el lecho catalítico pueda escaparse aguas abajo. El inerte utilizado es corindón de dos tamaños de partícula: una más grande de 2 –3 mm. (0.3 gr) y otra con un tamaño de partícula entre 0.3-0.6 mm (0.6 gr). Las cantidades son añadidas a continuación sobre la placa porosa
- 3- Pesada de la cantidad de catalizador necesaria (entre 0.8 y 1.5 gramos). La cantidad se añade a continuación sobre la placa porosa.
- 4- Colocación del reactor dentro del horno.
- 5- Pruebas de estanqueidad del reactor con Ar a alta presión. Controlar el valor de la presión mediante el regulador de retropresión. Es importante que la presión se suba muy gradualmente, puesto que a variaciones grandes de presión provocan la disgregación de las *pellets* del catalizador y puede perderse catalizador en forma de polvo aguas abajo.

IV Materiales y métodos

6- Para eliminar el agua y todos los productos que puedan estar adsorbidos en el catalizador lo mantenemos a una temperatura de 320 °C bajo un flujo de argón de 60ml/m. a una presión de 2 bar durante un par de horas.

7- Bajamos la temperatura hasta unos 260 °C por debajo de la temperatura de trabajo. Puesto que la reacción es exotérmica y cuando se produce la entrada del reactivo puede producirse un rápido e incontrolado calentamiento, es mejor mantener un margen de seguridad. El calentamiento se hace bajo atmósfera de argón a una presión sobre los 2 bar y un flujo de 60ml/m.

8- Para alcanzar la presión de trabajo se llena el reactor con Ar a la presión de trabajo (Si esta fuera muy alta, por encima de los 110 bar a la máxima presión de Ar posible). Aislar el reactor mediante el cierre de las válvulas anterior y posterior al reactor.

9- Encendido del cromatógrafo.

10- Una vez alcanzada la temperatura de seguridad y la presión de trabajo en el reactor, se abre el gas de empuje del metanol, la válvula de entrada a la bomba y se enciende la bomba.

11- Se abre la válvula del by-pass.

12- Se llena el circuito de reactivo hasta desplazar el argón y llegar a la presión de trabajo, excepto el reactor que permanece estanco bajo atmósfera de Ar también a la presión de trabajo.

13- Se regula el caudal al cual queremos trabajar, mediante la propia regulación de la bomba.

14- Se cierra primero la válvula del by-pass y a continuación se abren sucesivamente la válvula de entrada del reactor y la de salida. Se aguardan unos minutos para que el reactivo vaya substituyendo al argón dentro del reactor. El flujo de entrada de metanol en el reactor se ha mantenido siempre constante a un valor de 0.3 ml de metanol/min.

15- Una vez llenado el reactor con el reactivo a la presión de trabajo, se ajusta gradualmente la temperatura hasta llegar a la temperatura de trabajo.

16- Se esperan unos minutos y se lanza el análisis en el cromatógrafo.

IV.2.5. Método Cromatográfico.

El análisis de los productos se hace mediante cromatografía de gases.

Se analizan en línea con un cromatógrafo SHIMATZU GC 17 A con un detector de ionización por llama (FID) a una temperatura de 300 °C. El inyector está a una temperatura de 250°C.

La columna capilar utilizada es la Pora plot-Q 0.32mm x 35 m x 20 μ de AGILENT TECHNOLOGIES .

El gas portador es He. Se utiliza con un split de 1:75. El flujo en columna es de 1.5 ml/min. La presión al inicio de columna es de 104 MPa. El flujo de purga es de 3 ml/min.

El programa de temperatura para el análisis es:

60 °C durante 3 minutos seguida de una rampa de 15°C/min. hasta los 250°C, y una isoterma a esta temperatura durante unos 10 minutos.

La identificación de los picos de los gases se realiza mediante patrones de una mezcla de hidrocarburos gases C₁-C₄ con concentraciones del 2% en nitrógeno de la casa CARBUROS METÁLICOS.

La identificación general de otros alcanos de peso molecular más elevado se realiza mediante espectroscopía de masas acoplada a un cromatógrafo de gases utilizando la misma columna anterior.

La calibración de las muestras se realiza encontrando las relaciones de los diferentes factores de respuesta a varias concentraciones entre una serie de compuestos que cubren el amplio rango de productos, estos son: los alcanos gaseosos C1-C4, metanol, dimetiléter, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, n-heptano, n-octano, p-xileno, trimetilbenceno y mesetileno (1,2,4,5-tetrametilbenzeno).

Con el objetivo de calcular conversiones se realizaron blancos de metanol puro (reactivo) a diferentes caudales y presiones de trabajo. Se intentó encontrar un patrón interno, pero debido a la alta reactividad de la zeolita ZSM-5 en las condiciones de trabajo, no se encontró un compuesto suficientemente inerte a la reacción.

Para analizar la proporción de agua generada en la formación de productos y cerrar el balance de materia se recogen muestras líquidas y se analizan mediante un

IV Materiales y métodos

cromatógrafo de gases SHIMATZU GC 15 con un detector de conductividad térmica (TCD). Se utiliza la columna empacada SUPELCO 60/80 CARBOXEN 1000.

El gas portador utilizado es helio a 20 ml/min., la temperatura del TCD es 250°C, igual que la temperatura del inyector. El programa de temperaturas es una isoterma a 100 °C durante 1 minuto, una rampa de calentamiento a 15 °C/min hasta 220°C y una isoterma a esta temperatura durante 15 min

IV.2.6. Catalizador utilizado.

El catalizador utilizado ha sido la zeolita ZSM-5.

La zeolita más utilizada ha sido una comercial de la casa AKZO NOBEL, que utiliza como contracción el sodio, con una relación Si/Al de 100 aprox y un tamaño de partícula del orden de la micra.

La otra zeolita ZSM-5 utilizada es también comercial de la casa ZEOLYST utiliza como contracción el amonio y tiene una relación Si/Al de 240 y un tamaño de partícula alrededor de la micra.

IV.2.7. Preparación de pellets de catalizador.

La preparación de diversos tamaños de *pellets* de catalizador ha sido necesaria, pues el catalizador comercial se presentaba en forma de partículas muy pequeñas (sobre 1 μm), con este tamaño cuando se trabajaba a altas presiones o bien el catalizador se perdía aguas abajo o bien formaba tapones por aglomeración de las partículas.

Para preparar las *pellets* se puso el catalizador en un molde de acero de 25 cm de diámetro y se prensó en una prensa hidráulica.

Las condiciones de prensado fueron a 20 toneladas (100 Kg/cm²) durante 5 minutos , se descomprimió la prensa se dejó 10 minutos sin presión y a continuación se prensaba a 30 toneladas (150 Kg/cm²) durante 10 minutos. El prensado se realizó a temperatura ambiente (25°C).

El resultado del prensado es una pastilla grande y rígida de catalizador que a continuación se rompe gradualmente tamizándose las partículas resultantes. Los tamaños de las partículas son:

0.3-0.7 mm

0.7-0.9 mm

0.9- 2.1 mm

IV.3. Métodos de caracterización.

En los siguientes apartados se incluirán una serie de técnicas analíticas para la caracterización de los catalizadores, los cuales han estado expuestos a la reacción durante un periodo de tiempo largo, y se compararán con el catalizador fresco.

IV.3.1. Difracción de rayos X.

Se ha utilizado la difracción de polvo cristalino para analizar las variaciones estructurales del catalizador utilizado debido al efecto de la presión.

Los diagramas de difracción de rayos X en polvo son poco usados para la determinación de estructuras cristalinas, sin embargo tienen mucha aplicación como método de análisis y control de los materiales sólidos cristalinos. Entre las informaciones que se pueden obtener destacan las siguientes:

El espaciado interplanar

-Los índices de Miller

-Las dimensiones de la celda unidad y el tipo de red

-La intensidad de las reflexiones

-La identificación cualitativa de los componentes químicos.

-El análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.

-La determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura de la línea de difracción.

Cada sustancia cristalina tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están recogidos en las fichas y los libros de *Joint Committee Powder Diffraction Standards* (JCPDS) y están agrupados en índices de sustancias orgánicas, inorgánicas y minerales.

El aparato utilizado es un difractómetro en polvo marca SIEMENS D5000, que utiliza como fuente de radiación la línea $K\alpha$ del Cu y utiliza como filtro para asegurar la monocromaticidad una lámina de níquel.

Las muestras son previamente molidas y colocadas en el portamuestras dando lugar al análisis detectando los ángulos de difracción para valores de 2θ dentro del rango de 5 a 85°.

IV.3.2. Análisis de acidez por intercambio iónico.

Para conocer la evolución de los sitios ácidos de Brønsted del catalizador durante el tiempo de vida del catalizador se utilizó el método del intercambio iónico, puesto que otros métodos como la adsorción de compuestos nitrogenados (amoníaco, piridina, etc) en catalizadores microporosos presenta el problema de que la cantidad adsorbida del compuesto nitrogenado es siempre mayor a la acidez del material, pues la base nitrogenada puede enlazarse u ocluirse con los compuestos carbonáceos que forman el coque, así como condensarse dentro del microporo.

Los sitios ácidos de Brønsted del catalizador fueron analizados mediante la valoración de los protones que eran intercambiados mediante una solución salina [139]. El proceso empleado es el siguiente:

Se pesan 0.25 gramos de catalizador y se tratan con una solución acuosa de NaCl del 5% durante 12 horas en agitación continua. A continuación, la solución es filtrada. Se valora el filtrado que contiene el extracto ácido mediante una solución acuosa 0.001N de NaOH estandarizada mediante una solución de hidrogenoftalato de potasio. Del valor resultante hay que extraer el valor del blanco, dando entonces el valor total de la acidez superficial equivalente por gramo de muestra.

IV.3.3. Análisis elemental. Cantidad de Carbono y relación H/C de los catalizadores usados.

El análisis elemental se desarrolla en las muestras utilizadas, para saber que cantidad porcentual en peso tienen de carbono, componente principal del coque y de hidrógeno, que nos permite conocer la relación H/C (hidrógeno/carbono). Esta relación nos permite saber si el coque es más fácilmente extraíble (H/C altos) o bien el coque ya está envejecido y resulta muy estable (H/C bajos)

Las medidas se realizaron mediante un Carlo Erba EA1108 Elemental Analyzer. Se realizaron dos análisis por cada muestra, siendo la media de ambos el resultado final.

IV.3.4. Análisis de fisisorción de nitrógeno. Area superficial, volumen de microporo y distribución de tamaño de poro.

IV.3.4.1. Generalidades.

Para analizar la extensión de la deposición del coque desactivante sobre el catalizador se analizaron las muestras de catalizadores usados en los tiempos de vida mediante fisisorción de nitrógeno.

La fisisorción de nitrógeno nos da resultados de áreas superficiales, volumen de poro y distribución del tamaño de poro en el catalizador [140].

El proceso de fisisorción se produce por la presencia de fuerzas atractivas de Van der Waals entre un adsorbato (un gas, en nuestro caso nitrógeno) y un adsorbente (un sólido, en nuestro caso el catalizador). El equilibrio que se produce entre las moléculas de gas adsorbidas y las que quedan libres depende de la presión a la cual se encuentra el sistema. La curva de cantidad de adsorbato en función de la presión a una temperatura, normalmente y en nuestro caso a 77 K, es la isoterma de adsorción.

Según la forma de la isoterma de adsorción podemos determinar el tipo y el tamaño de poros de nuestra muestra. Existen diversos tipos ideales de isotermas, en nuestro caso como se trata de catalizadores microporosos, la isoterma será básicamente de tipo I, la cual consiste en una isoterma reversible (sin histéresis) que crece muy rápidamente a presiones parciales de gas muy bajas y después crece mucho más lentamente permaneciendo prácticamente estable.

Las muestras han sido analizadas mediante un aparato QUANTACHROME Autosorb 6. de fisisorción de nitrógeno a 77°K. Las muestras se desgasificaban en un Autosorb degasificador a una temperatura de 250 °C.

IV.3.4.2. Método de Dubinin- Radushkevich (DR) para determinar el área superficial y el volumen de poro en un sólido microporoso.

Para calcular el área superficial y el volumen de poro en el caso de los sólidos microporosos se emplea frecuentemente el método de Dubinin-Radushkevich (DR). Este método tiene la particularidad que es válido cuando los poros son del mismo orden de magnitud que el tamaño de las moléculas de gas adsorbato. El método

IV Materiales y métodos

desarrolla una ecuación empírica que puede aplicarse a materiales microporosos (la ecuación fue diseñada para el estudio de carbones activos).

Teniendo en cuenta el potencial de absorción A

$$A = RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\Delta G \quad (4.39)$$

Donde A expresa el trabajo molar diferencial de adsorción. R es la constante universal de los gases, T la temperatura y P/P₀ la presión relativa.

La ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) tiene la siguiente forma:

$$W = W_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right] \quad (4.40)$$

Donde W es la cantidad absorbida a una presión relativa de P/P₀ y a una temperatura T, W₀ es el volumen de microporo limitante, E₀ la energía característica de adsorción para el gas de referencia y β el coeficiente de afinidad, cuyo valor es la unidad cuando el adsorbato es el vapor de referencia.

Substituyendo la ecuación 4.39 en la 4.40 y aplicando logaritmos obtenemos:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \left(\ln^2 \frac{P_0}{P}\right) \quad (4.41)$$

Representando ln W en función de ln²(P/P₀) cuando el sólido adsorbente es microporoso sale una recta cuya ordenada al origen es el valor de W₀, volumen del microporo en el sólido adsorbente [140].

IV.3.4.3. Método de Hovarth-Kawazoe (HK) para determinar la distribución de poros en un sólido microporoso.

Para analizar la distribución de poros en los catalizadores usados en los tiempos de vida se utilizó el método de Hovarth –Kawazoe (HK). Este método ampliamente usado permite calcular la distribución de tamaños efectivos de los microporos en una muestra.

Aunque algunas de las hipótesis del método son discutibles su utilización está plenamente aceptada. Una de las hipótesis discutibles del método es que el microporo

estará lleno o vacío, sin estados intermedios, en función si la presión del adsorbato es mayor o menor que el valor característico propio de cada tamaño de microporo. Otra de las hipótesis es que la fase adsorbida se comporta termodinámicamente como un gas ideal bidimensional. Esto es debido a que el modelo se hizo utilizando el grafito como adsorbente.

Según este modelo la energía potencial de una única molécula de adsorbato que se encuentre entre dos planos paralelos de átomos (caso del grafito) se puede expresar como:

$$E(z) = KE^0 \left[-\left(\frac{\sigma}{z}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{L-z}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{L-z}\right)^{10} \right] \quad (4.42)$$

Donde E es la energía potencial de interacción, z la distancia de la molécula de adsorbato al átomo de la superficie del muro del poro, K es una constante, E^0 el mínimo de energía potencial y L la longitud entre diferentes núcleos de cada una de las paredes del poro.

Si a la ecuación 4.42 le suponemos que en el espacio entre los planos paralelos de átomos del adsorbente (el poro) se llena con moléculas de adsorbato añadimos en la anterior ecuación los términos de interacción adsorbato-adsorbato-adsorbente además de los adsorbato-adsorbente que ya tenemos.

En primer lugar tenemos que derivar una ecuación que exprese el cambio de la energía libre de un sistema de adsorción en función de la presión de la fase gas. El resultado es:

$$RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = U_0 + P_a \quad (4.43)$$

Donde U_0 expresa la interacción adsorbato-adsorbente y P_a es una función implícita de la interacción adsorbato-adsorbato-adsorbente.

En la expresión de P_a es donde se aplica la otra simplificación discutible de que la fase adsorbida se comporta como un gas ideal bidimensional.

Aplicando la expresión de la energía libre sobre la ecuación 4.41 y promediándola nos da como resultado la forma final de la ecuación de H.K

$$RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = K \left[\frac{(N_a A_a + N_A A_A)}{\sigma(1-d)} \right] \left[\frac{\sigma^4}{3(l-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right]$$

(4.44)

Donde K es el número de Avogadro, N_a es el número de átomos de adsorbente por unidad de área, N_A el número de moléculas de adsorbato por unidad de área, A_a y A_A la constante del potencial de Lennard-Jones para el adsorbente y el adsorbato respectivamente, σ la distancia entre un átomo de gas y el núcleo de la superficie cuando no hay interacción entre ambos, l la distancia entre núcleos de las dos partes opuestas del poro y d el diámetro de la molécula de adsorbato [140].

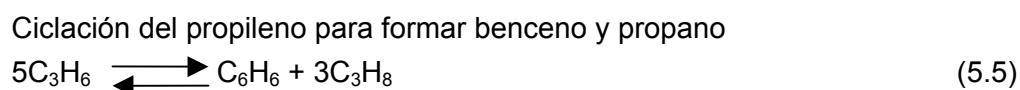
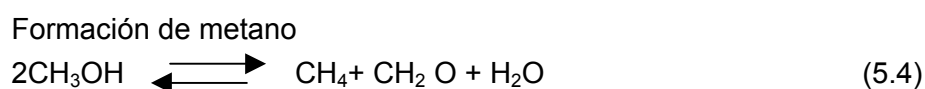
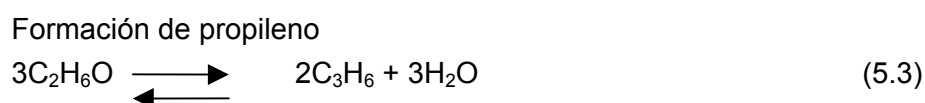
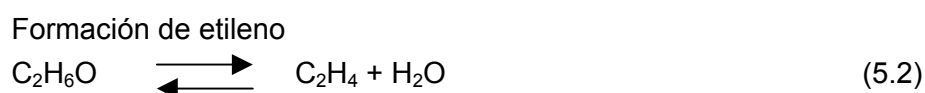
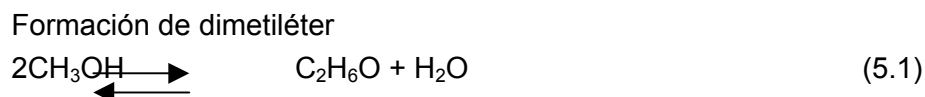
V Resultados y discusión

V.1. Cálculos termodinámicos. Comportamiento de algunos de los equilibrios químicos de la reacción de metanol a hidrocarburos por efecto de la presión y la temperatura.

V.1.1. Equilibrios modelo de la reacción de metanol a hidrocarburos considerados.

Con el objetivo de encontrar el efecto de la presión y la temperatura sobre las variables termodinámicas de la reacción de conversión del metanol, se calcularon las constantes de equilibrio de una serie de reacciones que se consideraron representativas dentro de las muchas que se dan en la reacción global de conversión de metanol a hidrocarburos. Las constantes de equilibrio se calcularon mediante las funciones de exceso, tal y como hemos explicado en el apartado IV.1.2.

Los equilibrios considerados son:



V.1.2. Efecto de la temperatura sobre las constantes de equilibrio.

Utilizando las funciones de exceso se hicieron cálculos de variación de las constantes de equilibrio en función de la presión a una temperatura de 360° C (633° K) y en función de la temperatura a presión atmosférica y a una presión de 95 bar.

En primer lugar se muestra la constante de equilibrio de formación del dimetiléter:

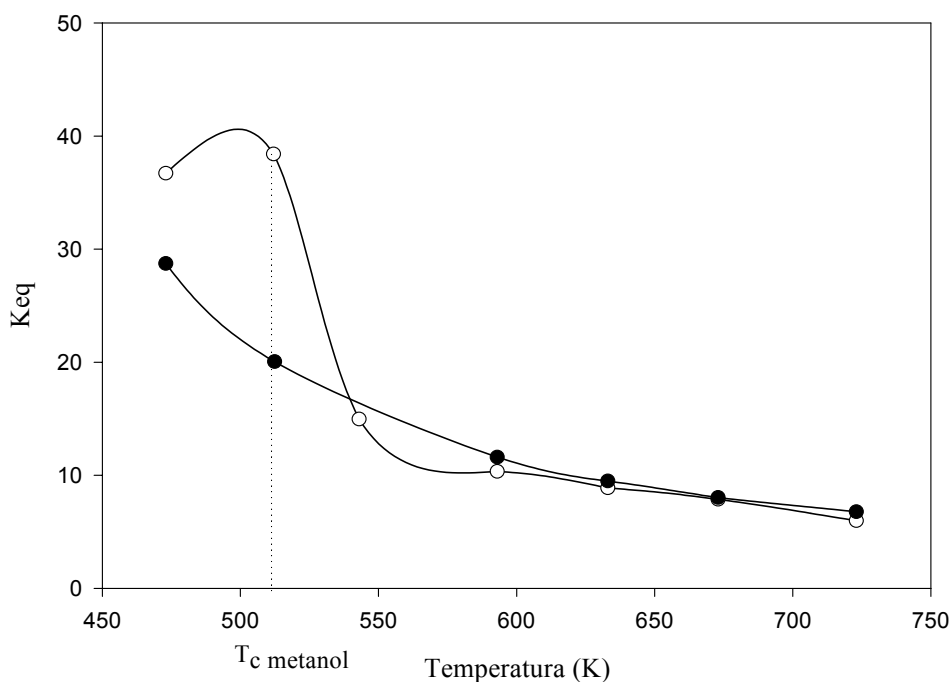
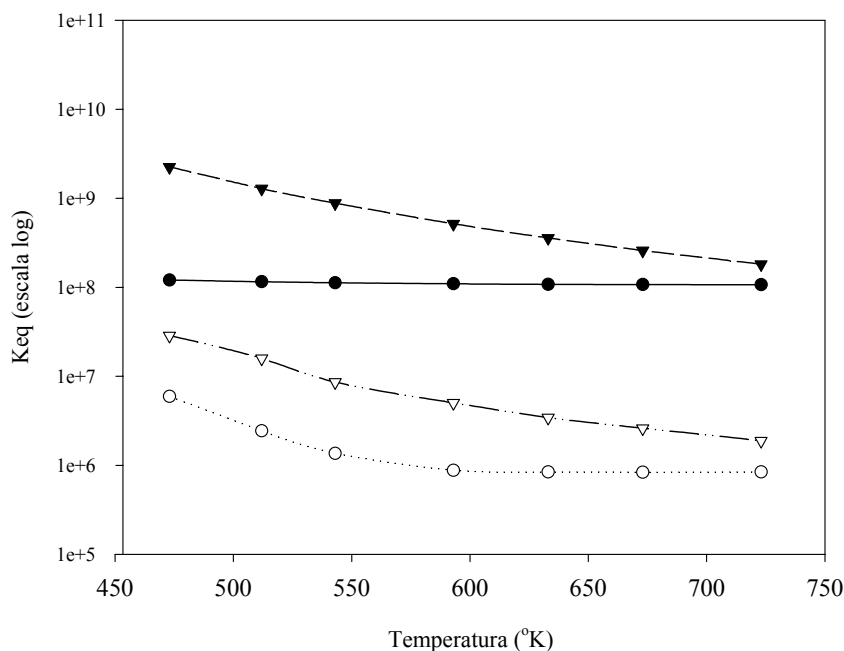


Figura V.1. Evolución de la constante de equilibrio de la formación del dimetiléter a partir de metanol en función de la temperatura a presión atmosférica (-●-) y a una presión de 95 bar(-○-)

Como se puede observar en la figura V.1. la constante de equilibrio de formación del dimetiléter disminuye a medida que aumenta la temperatura puesto que es una reacción exotérmica. Sin embargo el comportamiento es algo diferente entre los valores calculados a alta presión (mediante las funciones de exceso) y los valores calculados a presión atmosférica (aplicando gases ideales), especialmente en el rango de temperaturas que va de los 450 K a los 600 K. Esto se debe básicamente en que a estas temperaturas y a una presión de 95 bar el agua se encuentra en fase líquida, por lo que la disminución de la constante de equilibrio es debida al cambio de fase del agua entre las temperaturas de 500 y 550 K que pasa de fase líquida a gas.

En este equilibrio de formación del dimetiléter la conversión resultante de un valor de la constante de equilibrio de 5 es de 0.81 mientras cuando la constante de equilibrio tiene un valor de 10 la conversión de metanol resultante es de 0.86.

La evolución de las constantes de equilibrio en función de la temperatura de las reacciones de formación de los productos primarios y de la oligomerización del propileno se ven a continuación:



:

Figura V.2a. Evolución de las constantes de equilibrio en función de la temperatura a una presión de 95 bar (símbolos blancos) y a presión atmosférica (símbolos negros). Constantes de formación del etileno (-●-) y de formación del propileno (-▼-)

En las figuras V.2a. y V.2b. observamos como todas las otras reacciones que hemos cogido como modelos (formación de los productos primarios y la ciclación del propileno) son básicamente exotérmicas, pues al aumentar la temperatura su constante de equilibrio disminuye, aunque esta disminución no es cuantitativamente importante cuando la relacionamos con el grado de conversión resultante. En la formación de los productos primarios todas las constantes de equilibrio a alta presión son mucho más bajas que las que encontramos a presión atmosférica, con la excepción de la ciclación del propileno, en el cual la constante de equilibrio a alta presión es mayor que la de presión atmosférica. Este hecho viene determinado por el término entrópico puesto que es la única reacción en la que el número de moles de productos es inferior al de reactivos, por lo que se concluye que las reacciones de ciclación son las únicas que están favorecidas por el efecto de la presión.

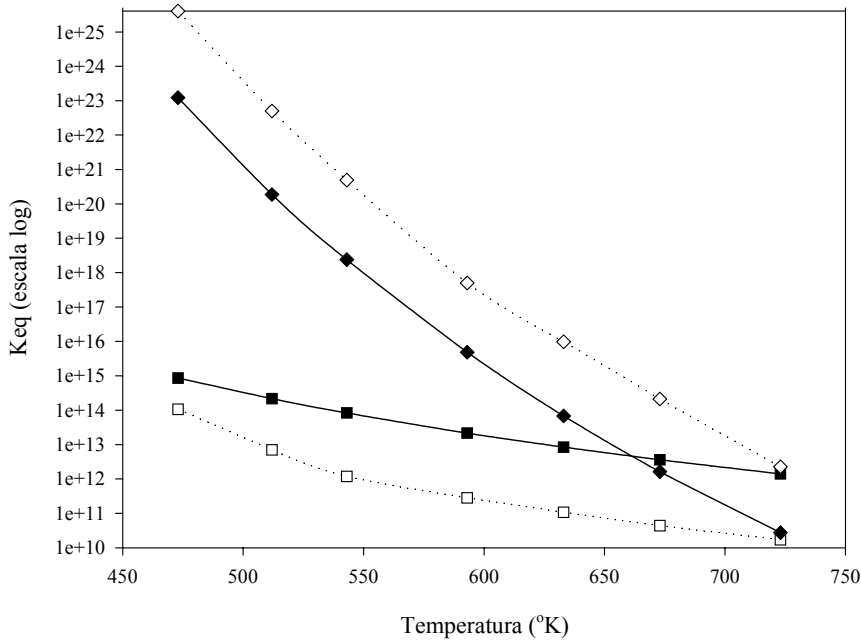


Figura V.2b. Evolución de la constantes de equilibrio en función de la temperatura a una presión de 95 bar (símbolos blancos) y a presión atmosférica (símbolos negros). Constantes de formación del metano (-■-) y de la ciclación del propileno (-◆-).

En el caso de la formación del etileno la variación de la constante de formación a medida que aumenta la temperatura a presión atmosférica es relativamente baja (se mantiene dentro del orden de magnitud) mientras que a alta presión hay un descenso del valor de la constante a temperaturas entre 473 K (200°C) y 553 K (280°C) de aproximadamente una orden de magnitud. Este hecho igual que en el caso del equilibrio de formación del DME es debido a que en condiciones de alta presión y no muy alta temperatura el agua permanece líquida, cuando la temperatura crece la forma de la curva a alta presión es similar a la de baja presión.

V.1.3. Efecto de la presión sobre las constantes de equilibrio.

La evolución de las constantes de equilibrio en función de la presión a temperatura constante a sido calculada también mediante las funciones de exceso. La temperatura empleada, 360°C está dentro del rango de temperaturas dónde se produce la reacción de metanol a hidrocarburos. La evolución del equilibrio de formación del dimetiléter en función de la presión se ve a continuación:

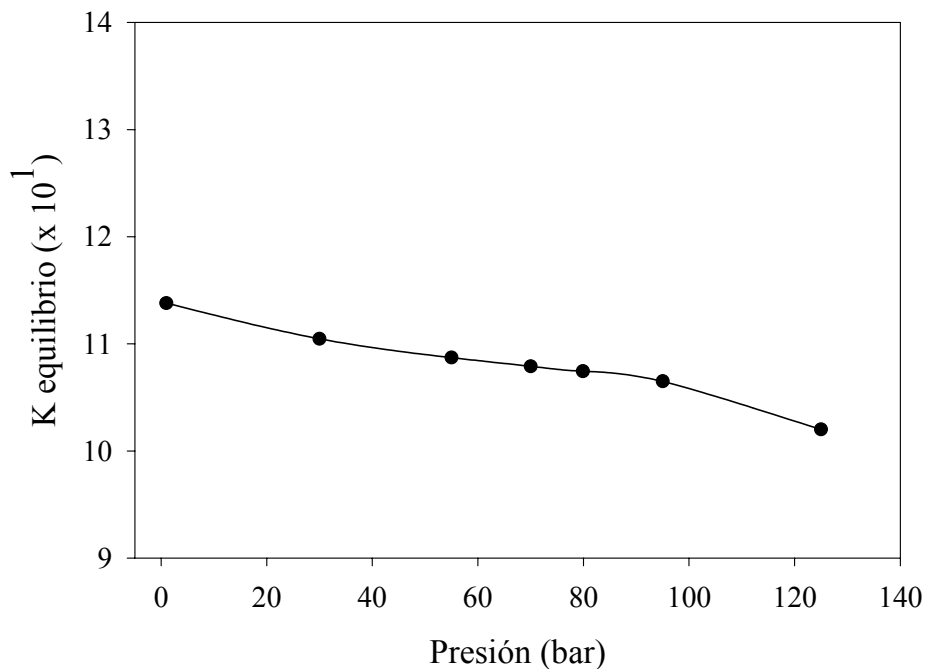


Figura V.3. Evolución de la constante de equilibrio de la formación del dimetiléter a partir de metanol en función de la presión a la temperatura de 633.2 K

Como se observa en la figura V.3. las variaciones de la constante de equilibrio de formación del dimetiléter en función de la presión a 633.2K ($T_r = 1.51$) son mucho menos significativas que la evolución de las mismas en función de la temperatura. Sin embargo a partir de la presión crítica del metanol (79.9 bar) se produce una ligera variación en la pendiente de la curva que se hace más significativas al aumentar la presión entre 100 y 120 bar. Esto es debido, a que por debajo de la presión crítica del metanol existe una fase única gas, cuando subimos por encima de los 80 bar el reactivo principal sufre un cambio de fase de gas a supercrítica. Este efecto se hace más evidente si se mira la entropía y la entalpía de exceso en función de la presión, donde existe una discontinuidad en las curvas entre el punto a 80 bar y el de 95 bar.

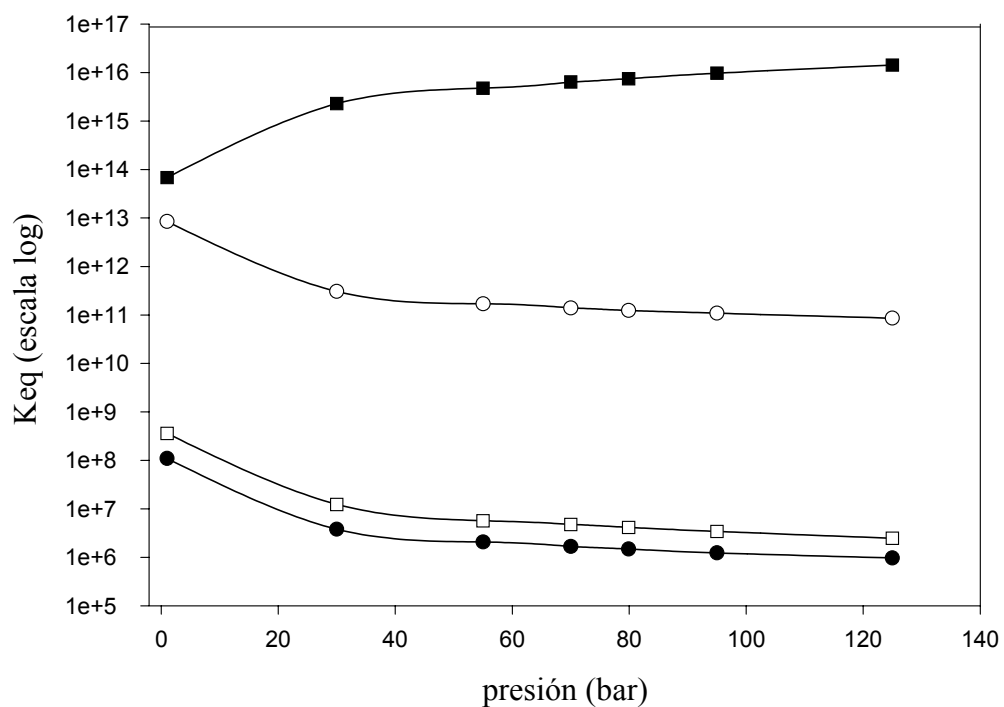


Figura V.4. Evolución de la constante de equilibrio de formación del etileno (●-), de formación del propileno (○-), de formación del metano (□-) y de la homologación del propileno (■-) en función de la presión a la temperatura de 633.2 K

En la figura V.4. se puede observar que las constantes termodinámicas de formación de los hidrocarburos primarios a partir de los compuestos oxigenados (metanol y dimetiléter) y la reacción de homologación del propileno, dando propano y benceno, en función de la presión.

Los valores obtenidos sufren alteraciones por el efecto de la presión. Sin embargo, estas alteraciones no son significativas en la formación de los productos, puesto que los valores obtenidos en las constantes de formación quedan muy desplazados hacia los productos en todos los casos.

Es interesante observar que la mayor variación en las constantes termodinámicas de formación se produce entre la presión atmosférica y una presión de 50 bar, este efecto es en principio debido a que los valores a presión atmosférica son obtenidos considerando los gases como ideales y por lo cual la constante de equilibrio no depende de la presión mientras a partir de los cálculos a 30 bar ya utilizamos las funciones de exceso. A alta presión sin embargo los cambios en las constantes de formación no son muy significativos.

Es conveniente señalar que tal y como habíamos visto anteriormente la ciclación del propileno es la única de las reacciones modelo en la que un aumento de la presión favorece termodinámicamente la reacción, mientras en el caso de la formación de los hidrocarburos primarios (etileno, propileno y metano) las constantes de formación disminuyen.

V.1.4. Conclusiones.

Del estudio de las constantes de reacción termodinámicas y de su evolución en función de la presión y la temperatura podemos concluir:

-El único equilibrio donde el grado de conversión se puede ver alterado por los efectos de la presión y la temperatura sobre la constante de equilibrio es el de formación del DME.

Este equilibrio se ve influenciado ligeramente por la presión cuando estamos trabajando a altas temperaturas. Sin embargo la variación mayor de este equilibrio, de un orden de magnitud se produce cuando trabajamos a presiones altas (95 bar) y temperaturas entre 280 y 300^oC pues el agua en estas condiciones está en fase líquida, aunque esta variación de la constante de equilibrio no tiene un efecto significativo sobre el grado de conversión de la reacción. A temperaturas por encima de los 573 K (300 ^oC) el efecto de la presión sobre la constante de equilibrio de formación del DME es poco significativo

V Resultados y discusión

-Las constantes termodinámicas de formación de los hidrocarburos primarios (metano, etileno y propileno) así como la de ciclación del propileno para dar propano y benceno se encuentran todas muy desplazadas hacia productos y aunque los efectos de la presión y la temperatura son significativos en la variación del valor de la constante de equilibrio no llegan a afectar cuantitativamente el grado de conversión del equilibrio.

V.2. Búsqueda de un disolvente para realizar la reacción de conversión de metanol a hidrocarburos a altas presiones.

V.2.1. Requisitos fundamentales de un disolvente.

En diferentes referencias bibliográficas [117,119,124] se ha trabajado en condiciones supercríticas con disolventes o cosolventes con el objetivo de encontrar un medio en el cual las condiciones de solubilidad de reactivos y productos fuesen estables y a la vez se rebajase el punto crítico de la mezcla reaccionante. Con el objetivo principal de disminuir la presión crítica del metanol (79.9 bar) se intentó en un primer momento encontrar un disolvente para llevar a cabo las reacciones de metanol a hidrocarburos. Este disolvente debería cumplir los siguientes requisitos:

- Tener unas constantes críticas, especialmente la presión crítica significativamente inferiores a la presión crítica del metanol.
- Presentar miscibilidad con el metanol en las proporciones molares fijadas anteriormente.
- Presentar miscibilidad con los productos generados por la reacción de conversión del metanol a hidrocarburos.
- Presentar una reactividad química nula o muy baja frente reactivos, productos y catalizador en las condiciones de trabajo habituales.
- Ser líquido en condiciones estándar (1 atmósfera y 25°C) puesto que el sistema experimental está diseñado para bombear líquidos.

El cumplimiento de todas estas condiciones es difícil, especialmente los requisitos de reactividad en la reacción catalizada puesto que la zeolita ZSM-5 en condiciones de alta temperatura presenta una alta reactividad.

Así la elección de los posibles reactivos que puedan ser utilizados como disolventes no se presenta sencilla ya que deben ser eliminados los disolventes que presenten heteroátomos, puesto que estos se adsorberían rápidamente sobre los centros ácidos del catalizador. Tampoco parecen viables los disolventes que puedan presentar *cracking* tales como los hidrocarburos de cadena media o larga como el n-hexano. En vista de las limitaciones anteriores se probaron tres disolventes: ciclohexano ($P_c=40.2$ bar, $T_c= 553.4$ K o 280.2 °C), benceno ($P_c=48.3$ bar, $T_c= 562.1$ K o 289.9 °C) y tolueno ($P_c=40.6$ bar, $T_c= 591.7$ K o 318.5 °C).

Las referencias bibliográficas que existen de la reactividad de estos compuestos aromáticos sobre la zeolita ZSM-5 se reducen a un estudio de Collins *et al.* [141] en el

cual se dice que existe una desproporcionación del tolueno para dar xileno y benceno en presiones cercanas a la crítica (sobre los 40 bar), utilizando velocidades espaciales relativamente grandes entre 30 y 90 h⁻¹ y una temperatura de 593K (323 °C) se encontraron conversiones del 0.5% del tolueno en la desproporción. Esta reactividad es relativamente pequeña y en principio no sería inconveniente para utilizar este compuesto como disolvente de nuestra reacción.

La miscibilidad de estos compuestos con metanol es siempre problemática pues presentan polaridades muy diferenciadas. La miscibilidad es necesaria a dos efectos, el primero de tipo práctico es para que al bombear la mezcla de líquidos, esta se pueda bombear con una composición homogénea. La segunda es de tipo teórico y es que el punto crítico de la mezcla metanol y cosolvente sería difícil de determinar teóricamente al existir un equilibrio líquido1-líquido2-vapor con un diagrama de fases del tipo II [142] donde la envolvente de las magnitudes críticas no es continua para todas las composiciones de la mezcla debido a la existencia de inmiscibilidad, que hace aparecer puntos críticos fuera de la curva envolvente.

En el caso de los hidrocarburos aromáticos con metanol, la miscibilidad es total a temperaturas cercanas a la estándar, pero cuando se sube a temperaturas cercanas a 50 °C en el caso del benceno y a 60 °C en el caso del tolueno se producen dos fases líquidas con el punto de separación de ambas en la fracción molar de metanol de 0.6. En el caso del ciclohexano es inmisible a temperatura ambiente. Sin embargo para evitar problemas de miscibilidad, en nuestro caso, se trabajó en composiciones en las cuales los disolventes hidrocarburos están en una proporción mayoritaria (80-95 % molar) enfrente del metanol.

V 2.2. Cálculos de las presiones y temperaturas críticas de las mezclas de metanol más disolvente.

Para conocer la presión y la temperatura crítica de las mezclas resultantes del metanol con cada uno de los tres disolventes benceno, tolueno y ciclohexano se calcularon mediante los métodos de Kreglowski y Kay para la temperatura crítica y de Chueh y Prausnitz para la presión crítica, las líneas envolventes de la evolución de las magnitudes críticas en función de la composición de la mezcla.

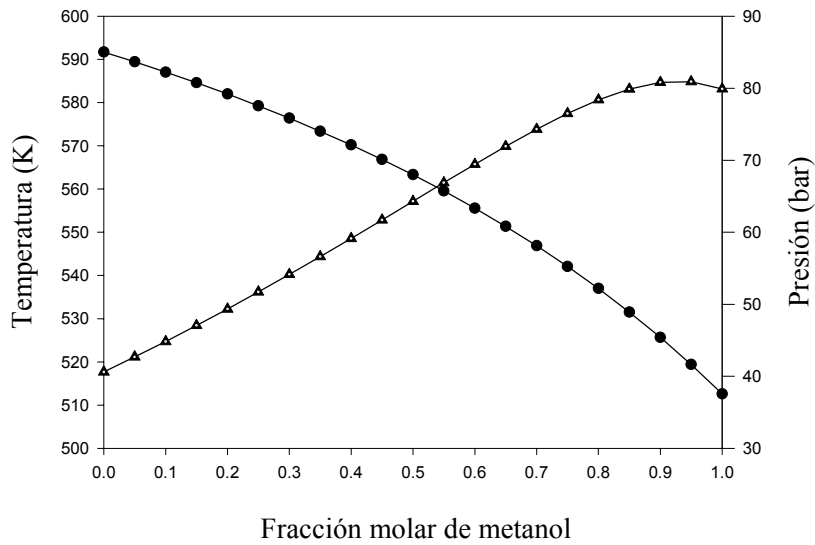


Figura V.5. Mezcla metanol- tolueno. Variación de la presión crítica (-▲-) calculada mediante el método de Kreglowski y Kay y variación de la temperatura crítica(-●-) calculada mediante el método de Chueh y Prausnitz ambas en función de la composición.

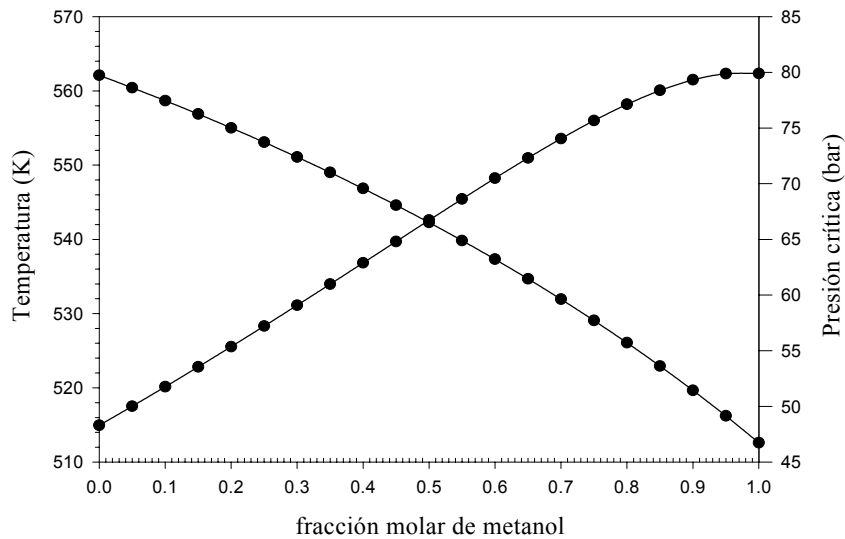


Figura V.6. Mezcla metanol- benceno. Variación de la presión crítica (-▲-) calculada mediante el método de Kreglowski y Kay y variación de la temperatura crítica(-●-) calculada mediante el método de Chueh y Prausnitz ambas en función de la composición.

V Resultados y discusión

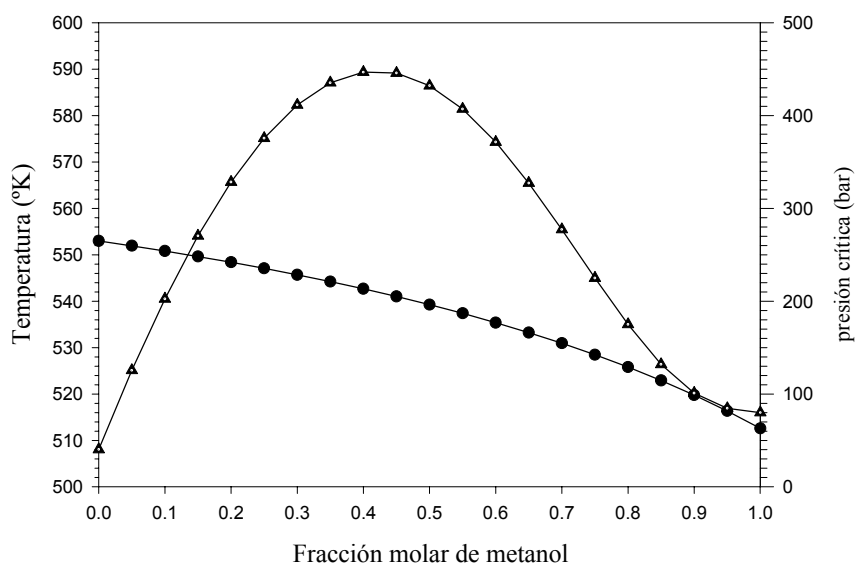


Figura V.7. Mezcla metanol- ciclohexano. Variación de la presión crítica (-▲-) calculada mediante el método de Kreglowski y Kay y variación de la temperatura crítica(-●-) calculada mediante el método de Chueh y Prausnitz ambas en función de la composición.

Los resultados de las figuras V.5. y V.6. muestran que la evolución de la temperatura y la presión crítica de la mezcla utilizando como disolventes tolueno y benceno respectivamente. La evolución de las envolventes de la presión y la temperatura crítica en función de la composición de la mezcla aunque no es lineal, los valores siempre se encuentran entre las presiones y temperaturas críticas de los disolventes puros. No produciéndose desviaciones importantes ni positivas, ni negativas de la presión. En el caso de la figura V.7. cuando el disolvente es el ciclohexano, la evolución de la presión presenta una desviación positiva alcanzando presiones superiores a los 400 bar para fracciones molares de metanol de 0.45, cuando la presión crítica de cada uno de los compuestos puros no supera los 100 bar.

Cabe recordar que las envolventes de la temperatura crítica calculadas por el método de Kreglowski y Kay [137,138], no presentan nunca desviaciones, es decir cualquier valor de la envolvente de las temperaturas críticas de todas las composiciones de la mezcla siempre se encuentra entre los valores de las temperaturas críticas de los componentes puros de la mezcla, mientras que en el cálculo de la envolvente de la presión crítica mediante el método de Chueh y Prausnitz [135] pueden producirse estas desviaciones.

Se podría establecer que mientras en las mezclas de metanol con disolventes aromáticos la variación de las magnitudes (temperatura y presión) del punto crítico se comporta de una manera cercana a la lineal, en el caso del ciclohexano, hidrocarburo

no aromático, se producen una gran desviación de la envolvente de la presión crítica. Esta diferencia puede ser debida a que los disolventes hidrocarburos aromáticos presentan una miscibilidad, en mezclas con el metanol, mucho mayor que los disolventes no aromáticos.

Así desde el punto de vista de la rebaja del punto crítico de mezcla los disolventes aromáticos, benceno y tolueno cumplen los requisitos para poder ser utilizados, mientras se desestimó el ciclohexano pues la desviación positiva de la presión es de una magnitud muy alta, incluso con composiciones muy cercanas al ciclohexano puro, del 10% molar de metanol, donde la presión crítica de la mezcla (unos 120 bar) ya es muy superior a la del metanol puro.

V.2.3. Pruebas de reactividad química de las mezclas con disolventes aromáticos.

Vistos los resultados de las envolventes calculadas para las presiones y temperaturas críticas de mezcla, se escogieron los disolventes aromáticos. como mejores disolventes que cumplieran los requisitos necesarios de miscibilidad, de estar en estado líquido en condiciones estándar y de rebaja del punto crítico.

Utilizando los disolventes aromáticos benceno y tolueno, se realizaron pruebas de reacción catalítica con mezclas de composición del 90% molar de compuesto aromático y 10% de metanol utilizando como catalizador la zeolita ZSM-5 (relación Si/Al=240).

Las presiones utilizadas para estas pruebas de reactividad con el tolueno y el benceno se extraen de los diagramas obtenidos anteriormente de la envolvente. Para el tolueno la presión crítica cuando la composición de la mezcla binaria es 10% molar en metanol es de 51.7 bar, la presión de trabajo será algo superior a esta sobre unos 60 bar. Para el caso del tolueno, la presión crítica a la composición molar anterior es de 44.8 bar , la presión de trabajo será de 50 bar

Para ambos casos la temperatura a la cual se realizan los experimentos es superior a la crítica de las mezclas, ya que la reacción de metanol a hidrocarburos solo se produce a temperaturas superiores a 320⁰C mientras la temperatura crítica de la mezcla utilizando como disolvente el benceno es de 285⁰C (558 K) y utilizando el tolueno es de 314⁰C (587 K)

Las condiciones de reacción y los resultados de nuestros experimentos se muestran en las siguientes tablas:

Tabla V.1. Condiciones y resultados de la prueba realizada utilizando benceno como cosolvente utilizando ZSM-5 (relación Si/Al =240) como catalizador

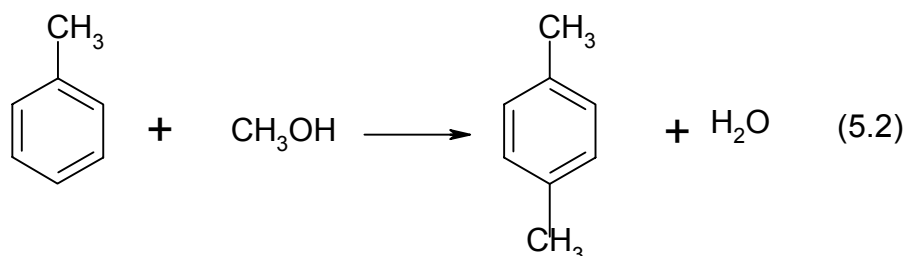
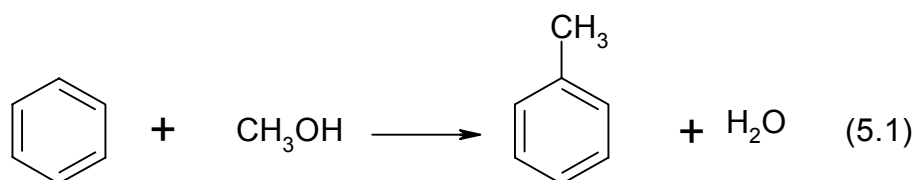
Condiciones de reacción		
Temperatura (°C)	390	
Presión (bar)	60	
WHSV (h ⁻¹)	20.7	
Composición de la alimentación (% molar)	10% metanol	
	90% benceno	
Cantidad de catalizador (gr)	1.2	
Tamaño de <i>pellet</i> (mesh)	25-50	
Resultados		
Conversión de metanol (%)	67.73	
Selectividades		
Compuesto	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
Dimetiléter	15.61	10.57
Metano	12.64	8.56
Eteno	2.99	2.03
Etano	-	
Propeno	0.84	0.57
Propano	-	0
Octanos	0.16	0.11
Tolueno	13.05	8.84
Etilbenceno	0.56	0.38
m-xileno	0.70	0.47
p-xileno	1.48	1.00
Trimetilbencenos	3.85	2.61
Agua	48.12	32.59
Metanol		32.27
Suma total	100	100.00

En las condiciones en las que se ha producido la reacción se observa una conversión del metanol de cerca del 70% molar. Los productos de reacción mayoritarios son el

agua, el dimetiléter, el metano y el tolueno. Otros hidrocarburos que se encuentran son: olefinas ligeras (eteno y propeno) y aromáticos bisustituidos.

La presencia del agua es indicativa que se producen reacciones de deshidratación del metanol.

De la distribución de los productos de reacción se puede establecer que el dimetiléter proviene de la deshidratación de dos moléculas de metanol, mientras el metano es producto de la reacción directa del metanol sobre el catalizador sin producirse el dimetiléter. La presencia del tolueno es indicativa de la reacción directa entre los dos productos de la mezcla sobre el catalizador. De hecho la reacción que se produce es la metilación del benceno para formar tolueno mediante un ataque electrofílico de un grupo metoxi sobre un protón del benceno. Los xilenos y los trimetilbencenos son productos de metilaciones consecutivas del tolueno formado en una mayor proporción.



Es interesante observar que existe una proporción mayor de para-xileno, que de meta-xileno y la no presencia de orto-xileno, a pesar que la metilación sobre el tolueno esta favorecida en las posiciones para y orto y desfavorecidas en las posiciones meta.

sin embargo debido al efecto de tamiz molecular de la zeolita ZSM-5 y su selectividad a estados de transición [80,81], y puesto que el orto-xileno es el que presenta más impedimentos estéricos, al formarse este evoluciona dentro de los canales de la zeolita a productos que difunden más deprisa como los otros isómeros estructurales de los xilenos, dándose una alta presencia de meta-xileno que sin la presencia del catalizador microporoso sería el isómero minoritario.

Las olefinas ligeras provienen de la siguiente deshidratación del dimetiléter, que es propiamente la reacción de metanol a hidrocarburos De la posterior evolución de las olefinas ligeras se producen por oligomerización otros hidrocarburos como los octanos.

Tabla V.2. Condiciones y resultados de la prueba realizada utilizando tolueno como disolvente. Utilizando ZSM-5 (relación Si/Al =240) como catalizador

Condiciones de reacción		
Temperatura (°C)	390	
Presión (bar)	50	
WHSV (h ⁻¹)	10	
Composición de la alimentación (% molar)		
	10% metanol	
	90% tolueno	
Cantidad de catalizador (gr)	1.2	
Tamaño de <i>pellet</i> (mesh)	25-50	
Resultados		
Conversión de metanol (%)	83.3	
Selectividades		
Compuesto	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
Dimetiléter	0.39	0.32
Metano	1.18	0.98
Eteno	3.93	3.27
Etano	0.16	0.13
Propeno	0.28	0.23
Propano	0.46	0.38
Butanos/butenos	0.39	0.32
Hexanos/hexenos	0.10	0.08
Benceno	0.26	0.22
Octanos	0.72	0.60
p-xileno	22.95	19.12
m-xileno	13.88	11.56
Agua	55.37	46.06
Metanol		16.70
Suma	100	100

La conversión del metanol utilizando el tolueno como disolvente en las condiciones de reacción indicadas en la tabla es de cerca del 85%. Los productos formados son muy parecidos que los que se obtenían cuando el disolvente era benceno. Aunque en el caso del benceno el hidrocarburo mayoritario era el tolueno y en el caso de la

utilización del tolueno como cosolvente los hidrocarburos mayoritarios son los xilenos con una proporción mayor de para xileno que de orto xileno.

La presencia de hidrocarburos ligeros es mayor en el caso del experimento del tolueno debido en parte a un mayor tiempo de residencia, que permite que se produzca con más extensión la reacción de metanol a hidrocarburos. La mayor conversión del metanol así como la menor presencia de dimetiléter también es consecuencia de lo mismo. De todas maneras muy posiblemente el tolueno sea también más reactivo a la metilación que el benceno en iguales condiciones de velocidad espacial.

V.2.4. Conclusiones.

La reactividad de los dos disolventes probados con el metanol es bastante significativa en las condiciones de presión y temperatura probadas. La reacción de metilación de los disolventes aromáticos consume una cantidad de metanol muy significativa en ambos casos, en consecuencia podemos decir que ninguno de los dos disolventes probados no es satisfactorio para realizar la reacción de metanol a hidrocarburos en condiciones cercanas a la crítica. Así pues vista la dificultad de encontrar un disolvente que cumpla todas las características necesarias, se descarta su utilización en esta reacción y se intentará trabajar con el metanol como único compuesto de la alimentación.

V.3. Cálculo de los equilibrios líquido-gas y de los puntos críticos de la mezcla reaccionante.

V.3.1. Validación de la metodología para calcular los equilibrios líquido-gas.

Puesto que el objetivo de esta tesis era trabajar en condiciones cercanas a las supercríticas, y puesto que no se pudo encontrar un disolvente válido era imprescindible el conocimiento de los diagramas de fases de la mezcla reaccionante. Esta mezcla esta formada por metanol, dimetiléter y agua, resultante del equilibrio de formación del dimetiléter. El conocimiento del diagrama de fases de la mezcla reaccionante nos permite determinar las presiones, temperaturas y composiciones donde la mezcla es una fase única.

Para determinar los diagramas de fases se utilizó la ecuación de Peng-Robinson tal y como se ha visto en los apartados IV.1.3.1. y IV.1.3.2.

Para comprobar si la ecuación de Peng-Robinson podía ser válida para calcular los equilibrios binarios y ternarios, se compararon con datos experimentales del equilibrio binario metanol-agua a una presión de sacados de la bibliografía [143].

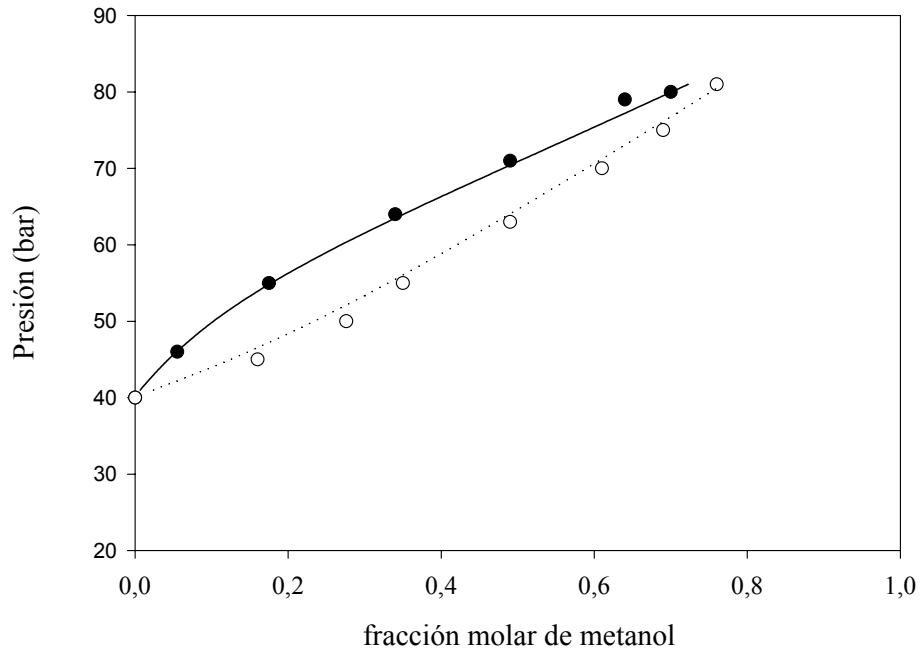


Figura V.8. Equilibrio de fases de la mezcla metanol-agua a una temperatura de 523K (250°C). Diferencia entre puntos experimentales [143] de la fase vapor(○) y fase líquida (●) y los valores calculados mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson. La línea continua corresponde a los cálculos de la fase líquida y la línea punteada a los cálculos de la fase vapor.

Como se observa en la figura V.8. los valores del equilibrio calculados mediante la ecuación de Peng-Robinson, utilizando las reglas de mezclado cuadráticas (ecuaciones 4.36 y 4.37) se puede obtener una buena aproximación de los equilibrios líquido-gas a altas presiones para sustancias polares, aunque en general sobrestiman la fase gaseosa y subestiman la fase líquida, aunque la diferencia es normalmente menor del 2%.

Para el cálculo de los diagramas de fases binarios y ternarios utilizando la ecuación de Peng-Robinson son necesarios los parámetros de interacción binarios k_{ij} entre cada par de las especies químicas que intervienen. Estos parámetros no siempre se encuentran en la literatura. En el caso de que no se encuentren tabulados puede ajustarse la ecuación de Peng-Robinson al diagrama de equilibrio líquido-gas de la mezcla deseada. Sin embargo en nuestro caso la escasez de diagramas de equilibrio a altas presiones es también un obstáculo.

En el caso de la mezcla metanol- agua el valor del parámetro de interacción fue encontrado en la literatura [143]. Para el caso del parámetro de interacción de la mezcla metanol-dimetiléter como no se encontró ningún dato del equilibrio en alta presión se ajustó el parámetro k_{ij} del diagrama a presión atmosférica [144] de la literatura. Y por último en el caso del parámetro k_{ij} del equilibrio agua-dimetiléter no se encontró diagrama alguno para este caso.

El modo de operación seguido fue igualarlo a cero, puesto que la interacción entre el agua, un líquido fuertemente polar en condiciones estándar, y el dimetiléter un gas poco polar en las mismas condiciones, no puede ser muy elevada. Posteriormente se calcularon los equilibrios ternarios. Después se recalcularon los equilibrios dando valores extremos en sentido positivo y negativo al parámetro k_{ij} . Así utilizando un valor de k_{ij} igual a -0.02 el error medio que daba en los puntos del equilibrio era sobre el 1%. Cuando el valor era de 0.02 el error medio era de cerca del 5%. Viendo que era la mejor aproximación que podíamos hacer se dio el valor 0 al parámetro de interacción entre el agua y el dimetiléter.

Tabla V.3. Valores del parámetro de interacción binarias k_{ij} entre las especies químicas de la mezcla.

Mezcla binaria	k_{ij}
Agua-metanol	-0,083
Metanol-DME	-0.02
Agua-DME	0

V.3.2. Cálculo del equilibrio líquido-vapor de la mezcla binaria metanol-agua.

Antes de la obtención de los diagramas de fases ternarios metanol-agua-dimetiléter en las condiciones de presión y temperatura en las cuales se produce la reacción, es necesario ir orientado sobre donde se situarán los puntos críticos de tal mezcla, como los puntos críticos del agua ($T_c=647.3$ K y $P_c=217.6$) y del metanol ($T_c=512.6$ K y $P_c=79.9$) son mucho más altos que los del dimetiléter ($T_c=400.0$ K y $P_c=53.0$), es de suponer que los puntos críticos se situarán en composiciones cercanas al equilibrio binario agua-metanol. En consecuencia antes de calcular los diagramas de fases ternarios, calcularemos el diagrama binario metanol-agua.

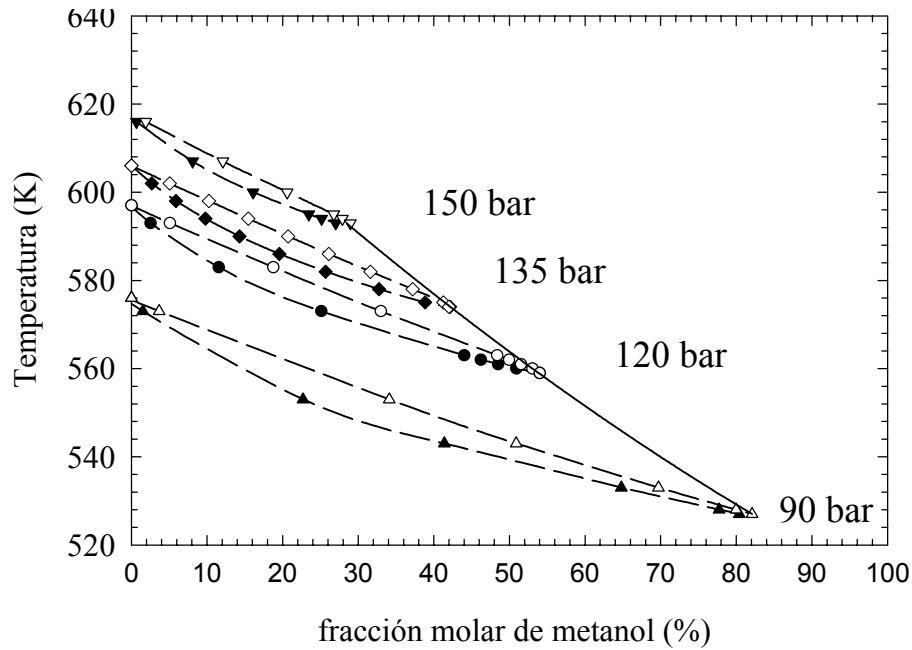


Figura V.9. Mezcla metanol- agua. Equilibrio líquido (símbolos negros) y vapor (símbolos blancos). Variación de las condiciones de presión, temperatura y composición del punto crítico de la mezcla.

En la figura V.9. podemos observar que a medida que crecen la presión y la temperatura el equilibrio líquido vapor va disminuyendo en su recorrido de composiciones, estableciendo una región supercrítica que viene dada por una línea envolvente de los puntos críticos. Cuando aumenta la presión también se observa que en la composición del punto crítico de la mezcla aumenta la fracción molar de agua.

Una vez obtenido el diagrama de fases de la mezcla metanol-agua, podemos comparar las curvas envolventes de las magnitudes críticas de la mezcla obtenidas mediante la unión de los puntos críticos obtenidos con la ecuación de estado de Peng-Robinson y las obtenidas mediante los métodos más empíricos de Kreglewsky y Kay [137,138] para la temperatura crítica y de Chueh y Prausnitz [135] para la presión crítica.

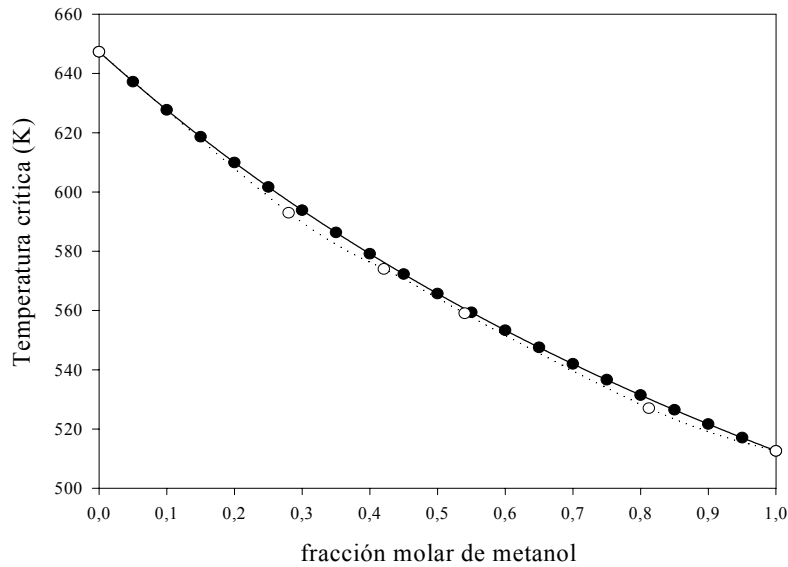


Figura V.10. Envoltente de la temperatura crítica en función de la fracción molar de metanol. Diferencia entre el método de Kreglewsky y Kay,(-●-) y la envoltente calculada mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson (-○-).

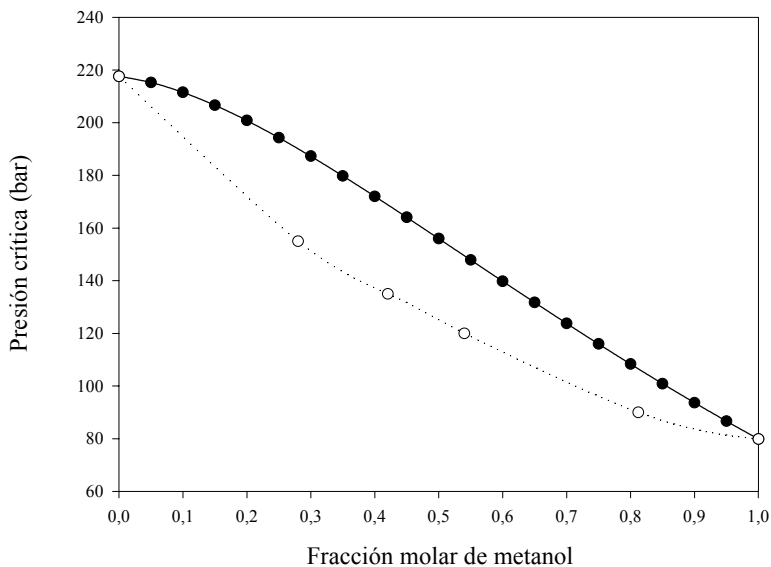


Figura V.11. Envoltente de la presión crítica en función de la fracción molar de metanol en la mezcla metanol-agua. Diferencia entre el método de Chueh y Prausnitz,(-●-) y la envoltente calculada mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson (-○-)

En las figuras V.10. y V.11. se observa que si bien en el caso la temperatura crítica las diferencias obtenidas entre los métodos de Kreglewsky- Kay y el de la ecuación de estado de Peng-Robinson no son significativas, en cambio la envoltente de la presión crítica presenta diferencias significativas entre el modelo de Chueh-Prausnitz y la

ecuación de Peng Robinson. El método de Chueh-Prausnitz sobrestima los valores de la presión crítica en todo el recorrido de composiciones, aunque son las composiciones cercanas a la mitad en donde la diferencia es mayor y puede llegar hasta un 14% de diferencia entre las dos curvas.

V.3.3. Cálculo del equilibrio líquido-vapor de la mezcla ternaria metanol-dimetiléter-agua.

Seguidamente una vez establecidos los diagramas binarios se calcularon los diagramas ternarios añadiendo el dimetiléter.

V Resultados y discusión

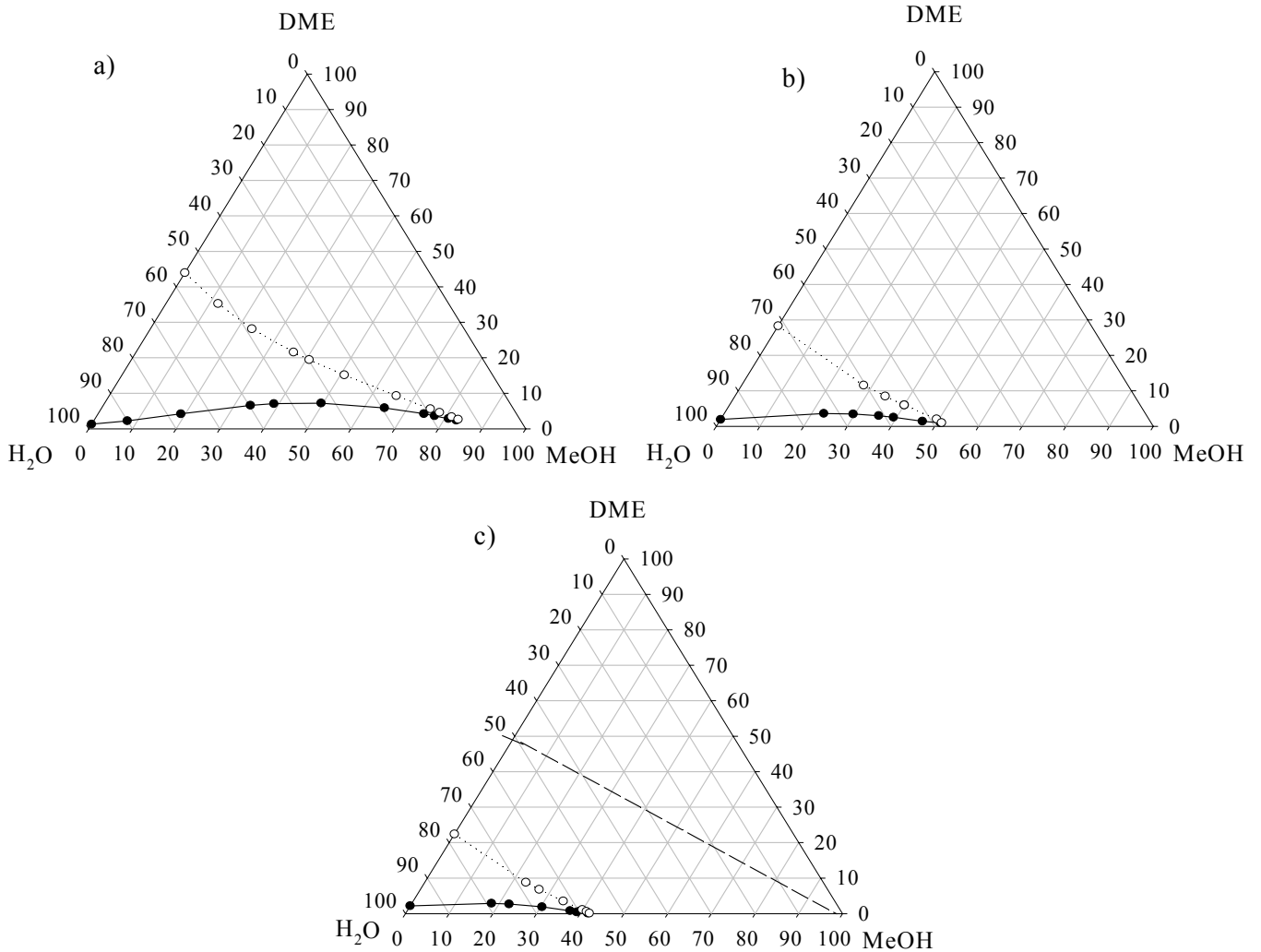


Figura V.12. Mezcla metanol- agua-dimetiléter Equilibrio líquido (símbolos negros) y vapor (símbolos blancos). a) Diagrama de fases a 90 bar y 523 K (250 °C) b) Diagrama de fases a 120 bar y 559 K (286 °C) c) Diagrama de fases a 135 bar y 573 K (300 °C) (- -) Línea de la composición del equilibrio de formación del dimetiléter.

Como se puede observar a continuación en la figura V.12., a medida que aumentamos la presión y la temperatura aumenta la fracción molar de agua en la composición del punto crítico. También es interesante observar que la fracción molar del dimetiléter es muy reducida en la composición del punto crítico, puesto que tiene las constantes críticas mucho más reducidas que los dos otros componentes de la mezcla. De esta manera las coordenadas del punto crítico de la mezcla ternaria son muy parecidas a los de los diagrama binario. La misma fracción molar de DME en la composición del punto crítico disminuye con el aumento de la presión y la temperatura.

Nuestra reacción evoluciona en un primer estadio en el equilibrio de formación del dimetiléter y agua a partir del metanol, este equilibrio corresponde en el diagrama ternario a la bisectriz del ángulo donde hay una composición del 100% de metanol del diagrama ternario tal como se indica en la figura V.12. este equilibrio siempre se encuentra a composiciones mayores de dimetiléter que la del punto crítico, tales composiciones se encuentran siempre en zonas de la parte gaseosa del equilibrio. Normalmente la línea del equilibrio

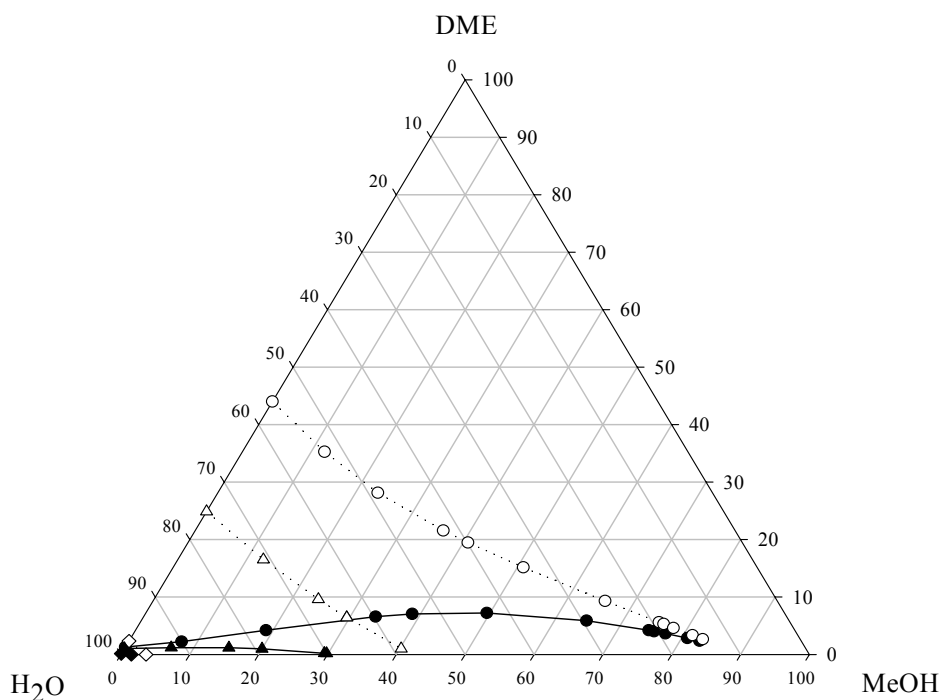


Figura V.13 Mezcla metanol-agua-dimetiléter Evolución de los equilibrios a medida que aumenta la temperatura a una presión de 90 bar Equilibrio líquido (símbolos negros) y vapor (símbolos blancos). (•) Diagrama de fases a 90 bar y 523 K (250°C) (▲) Diagrama de fases a 90 bar y 573 K (300°C) (◆) Diagrama de fases a 90 bar y 648 K (375°C).

En la figura V.13. se puede observar que a medida que aumentamos la temperatura para una presión determinada el punto crítico desaparece y aparecen los equilibrios líquido-vapor que se desplazan hasta el eje de composición binaria metanol-agua. Este desplazamiento a medida que aumenta la temperatura nos proporciona una región líquida cada vez más limitada en su composición de la cual es mayoritariamente agua, y una fase vapor que incluye un abanico de composiciones cada vez mayor.

V.3.4. Cálculo de la densidad de la mezcla. Variación en función de la composición, temperatura y presión de la mezcla.

V Resultados y discusión

Utilizando el factor de compresibilidad, mediante la ecuación de Peng-Robinson se calculó la densidad de la mezcla para saber la evolución de la densidad en función de la composición, la temperatura y la presión de la mezcla.

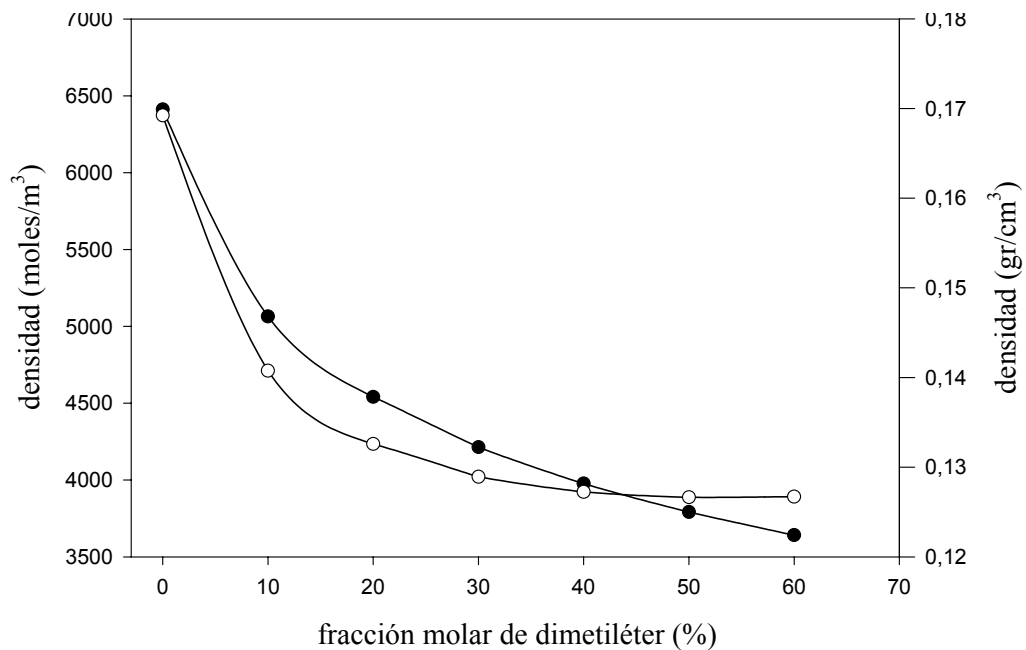


Figura V.14. Evolución de la densidad molar (-●-) y de la densidad en peso (-○-) de una mezcla variando a lo largo de una línea con una composición molar de agua constante del 60%, variando la composición molar de metanol y dimetiléter. A una temperatura de 559 °K (286 °C) y a una presión de 120 bar

En la figura V.14. se muestra como varia la densidad cuando a una presión de 120 bar y una temperatura de 286 °C nos desplazamos a lo largo de la línea de composición constante de agua del 60%. El punto de equilibrio de formación del dimetiléter equivaldría a una conversión del metanol cercana al 80%. En la figura V.14. se muestra que desde la composición cercana del punto crítico que equivale a una composición en dimetiléter prácticamente nula y con una densidad elevada, el alejamiento del punto crítico hacía una región del equilibrio gaseoso donde se encuentra el punto del equilibrio nos reducen la densidad en un 30%. Sin embargo los valores de densidad donde nos encontramos son propios de fluidos densos cercanos a un estado supercrítico.

La discrepancia entre los valores de densidad molares y los de densidad másica, es básicamente porque la composición va cambiando a medida que nos movemos por la variación de la densidad.

En la figura V.16. se muestra la evolución de la densidad a 120 bar y una temperatura de 286 °C a lo largo de la línea de equilibrio de formación del dimetiléter nos muestra un descenso paulatino de los valores de densidad de la mezcla a medida que va aumentando la cantidad de dimetiléter y de agua. Esta disminución de la densidad es simplemente debida a las diferentes densidades de cada uno de los componentes en estas condiciones.

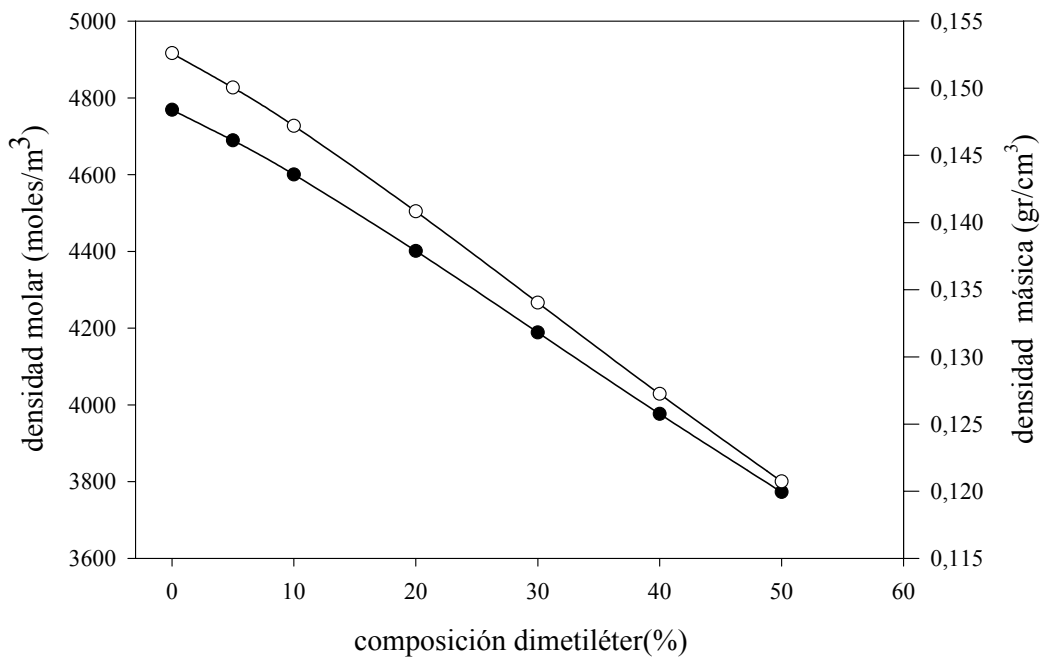


Figura V.16. Evolución de la densidad molar (-●-) y de la densidad másica (-○-) de una mezcla variando la composición molar de metanol, dimetiléter y agua a lo largo de la línea de equilibrio de formación del dimetiléter a una temperatura de 559 K (286 °C) y a una presión de 120 bar.

En las figuras siguientes se ve la evolución de la densidad en función de la presión y en función de la temperatura.

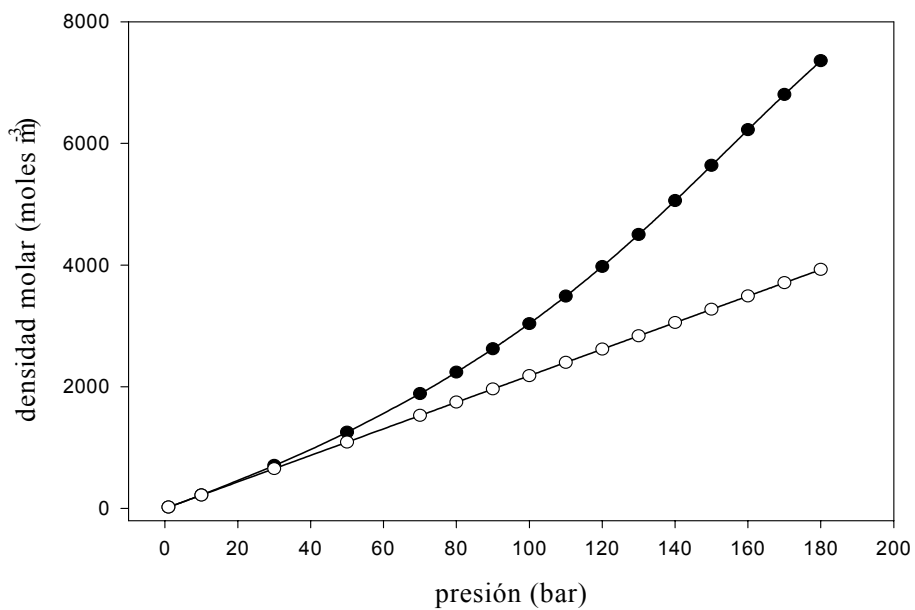


Figura V.17. Evolución de la densidad molar (-●-) de una mezcla de composición molar de 20% de metanol, 40% de dimetiléter y 40% de agua en función de la presión a una temperatura de 559 K (286 °C) calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson. Evolución de la densidad molar(-○-) en las mismas condiciones mediante la ecuación de gases ideales.

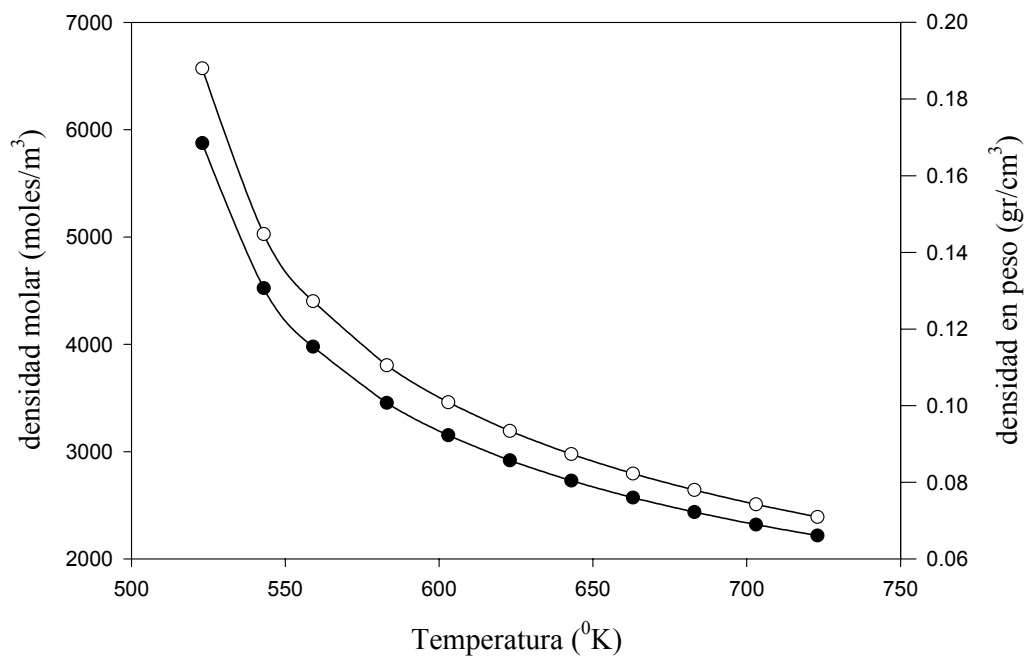


Figura V.18. Evolución de la densidad molar (-●-) y de la densidad en peso (-○-) de una mezcla de composición molar de 20% de metanol, 40% de dimetiléter y 40% de agua en función de la temperatura a una presión de 120 bar

En la figura V.17. se muestra la evolución de la densidad en función de la presión nos muestra como el aumento de la densidad a medida que aumenta la presión corresponde hasta los 60 bar a la evolución de los gases ideales, pero a altas presiones hay un cambio de pendiente en la evolución de la densidad. Sin embargo en la composición presente no parece que haya una singularidad de tipo punto supercrítico ya que la subida de la densidad es paulatina y no presenta

irregularidades, cosa que se produce cuando la transición a estado supercrítico no se produce en las cercanías de un punto crítico.

En la figura V.18. se muestra la evolución de la densidad en función de la temperatura nos muestra que hay una caída de la densidad a medida que aumenta la temperatura. La caída es especialmente brusca a temperaturas entre 510-550 K porque hay un cambio de fase entre el líquido y el gas.

La evolución de la densidad en función de la composición, la presión y la temperatura se ve reflejada en la tabla V.4. que vemos a continuación.

Tabla V.4. Evolución de la densidad en función de la presión, la temperatura y la composición de las mezclas.

Composición (%molar)	P _c (bar)	T _c (K)	ρ _c (gr/ml)
100 % metanol	79.9	512.6	0.271
100% agua	217.6	647.3	0.321
100% DME	56.0	400.0	0.259
82,86% MeOH, 2,38% DME, 14,76% H ₂ O	90	523.2	0.232
50.85% MeOH, 0,98% DME, 48,17% H ₂ O	120	559	0.226
41.64% MeOH, 0,10% DME, 58,26% H ₂ O	135	574	0.225
20% MeOH, 40% DME, 40% H ₂ O	110 a	633.2 a	0.09 a
20% MeOH, 40% DME, 40% H ₂ O	110 a	673.2 a	0.08 a
20% MeOH, 40% DME, 40% H ₂ O	1 ^a	673.2 a	0.0006 a

a- Se trata de condiciones subcríticas.

En la tabla V.4. se encuentran los valores de los parámetros críticos de los tres compuestos puros, de tres puntos críticos de la mezcla ternaria y las condiciones subcríticas (a alta presión y a presión atmosférica a las cuales trabajaremos experimentalmente). En la tabla se observa que los valores de la densidad del punto crítico de la mezcla ternaria son muy parecidos entre ellos a pesar de que las condiciones de presión, temperatura y composición varían substancialmente. Estos

valores se encuentran por debajo de las densidades críticas de los compuestos puros, pero no existe una gran diferencia.

En cuanto a las condiciones de alta presión con las que trabajaremos experimentalmente los valores a 110 bar, composiciones cercanas al equilibrio termodinámico de formación del dimetiléter (grado de conversión 0.8) y dos diferentes temperaturas 633 y 673 K (360 y 400 °C), los valores de densidad son aproximadamente la mitad de las densidades críticas de la mezcla. Sin embargo se encuentran dos ordenes de magnitud por encima de la densidad a presión atmosférica en las mismas condiciones, por lo que podemos establecer que las condiciones de solubilidad de las especies carbonicas que forman el coque tendrán un comportamiento de solubilidad diferente que el que muestran en condiciones de presión atmosférica.

V.3.5. Conclusiones.

Las conclusiones del apartado V.3. son las siguientes:

Hemos calculado los equilibrios líquido-vapor de la mezcla reaccionante, primero binarias y después ternarias mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson que ha mostrado su validez para el sistema metanol-agua. Tanto en el sistema binario metanol- agua como en el ternario metanol-agua-dimetiléter los puntos críticos se encuentran en una envolvente continua, siguiendo los diagramas de tipo I

Encontramos que el método de Kreglewsky y Kay [137,138] para calcular la envolvente de la temperatura crítica de la mezcla da unos resultados muy parecidos a la ecuación de estado de Peng-Robinson, mientras que el método de Chueh y Prausnitz [135] para calcular la envolvente de la presión crítica da una diferencia substancial respecto a la misma calculada mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson.

.En el caso de los diagramas de la mezcla ternaria se encuentra que las composiciones de los puntos críticos no se ven prácticamente influenciadas por la presencia del dimetiléter, ya que su porcentaje molar en la composición es residual.

Hemos evaluado la evolución de la densidad de la mezcla en función de la composición, la presión y la temperatura. Se ha observado que la presencia de un punto crítico produce un cambio de pendiente importante en la densidad, también hemos visto que una transición a estado supercrítico sin pasar por las cercanías de las coordenadas del punto crítico (P_c , T_c y composición) presenta una evolución de la densidad más continua.

Cuando la reacción de formación del dimetiléter llega a una conversión de cerca del 80% que hemos encontrado gracias a las constantes de equilibrio calculadas en el apartado V.1, la densidad de la mezcla si bien está en la fase vapor del equilibrio tiene densidades del orden de magnitud a las supercríticas cuando trabajamos a presiones sobre los 100-120 bar y temperaturas entre 593 y 673 K. Estas densidades están dos ordenes de magnitud por encima de las que se encuentran cuando el sistema se encuentra a presión atmosférica y en las mismas condiciones de composición de la mezcla ternaria y temperatura.

V.4. Aspectos experimentales preliminares.

Al empezar a realizar los experimentos se tuvieron que analizar y determinar una serie de aspectos experimentales:

Efectos de la presión sobre el catalizador

Aspectos del funcionamiento del lecho catalítico: efectos del tamaño de *pellet* en la difusión externa e interna de materia

Efectos de la transferencia de energía.

Las condiciones de la etapa de intercambio al empezar un experimento de alta presión.

Cierre de los balances de materia a partir de los análisis cromatográficos.

V.4.1. Efecto de la presión sobre el catalizador.

Para observar los efectos de la presión sobre la estructura cristalina del catalizador, la zeolita ZSM-5 (relación Si/Al igual a 100), se analizaron mediante difracción de rayos X en polvo dos muestras, una se trata de catalizador fresco en forma de polvo del orden de las micras, que es su presentación comercial, la otra se trata de una muestra de catalizador del cual se han hecho *pellets* mediante el procedimiento descrito en el apartado IV.2.7 y se ha realizado un experimento con alimentación de metanol a 110 bar.

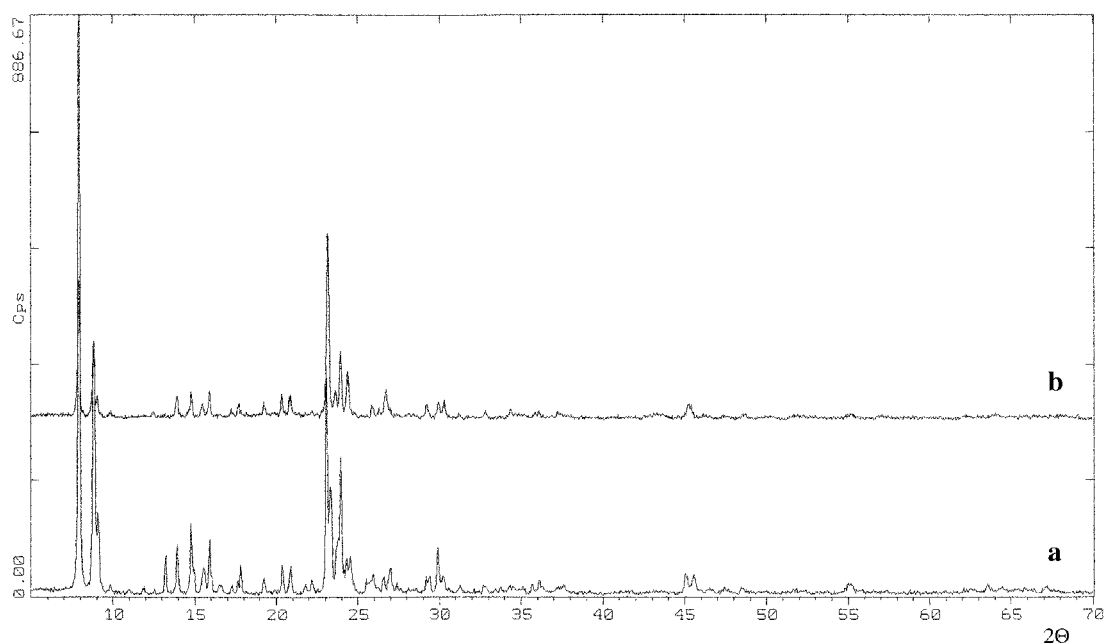


Figura V.19. Difractogramas de Rayos X de las muestras de ZSM-5. Antes de reacción (a) y después de reacción en condiciones cercanas a las supercríticas 110 bar, 360°C (b)

Como se puede apreciar en la figura V.19 el efecto de la presión sobre la cristalinidad del catalizador no es significativo, puesto que los ángulos 2θ donde se produce intensidad de difracción no varían apreciablemente, con lo cual se está indicando que los parámetros cristalinos, así como la simetría estructural de la celda unidad del catalizador se mantiene inalterada, sin producirse ninguna variación de alguna dirección espacial. De hecho según la bibliografía [144] los efectos de la presión sobre estructuras zeolíticas no empiezan a ser significativos hasta una presión de 450 bar.

V.4.2. Transferencia de materia externa e interna del lecho catalítico.

Los primeros experimentos que se realizaron fueron la evaluación de la transferencia externa e interna dependiendo del tamaño de *pellet* utilizado en el lecho catalítico.

V.4.2.1. Evaluación de la transferencia externa de materia a presión atmosférica

Para la transferencia externa de materia se realizó el experimento a presión atmosférica, puesto que es en estas condiciones donde se puede producir este fenómeno. El experimento consiste en poner una cantidad creciente de catalizador y modificar el flujo de la alimentación de manera que la velocidad espacial másica se

mantenga constante. Normalmente cuando el lecho catalítico no es lo suficiente largo, la conversión es menor puesto que el reactivo de la alimentación tiene la interferencia de una capa límite que impide la correcta penetración del reactivo en los poros del catalizador. También se pueden presentar los efectos de caminos preferenciales.

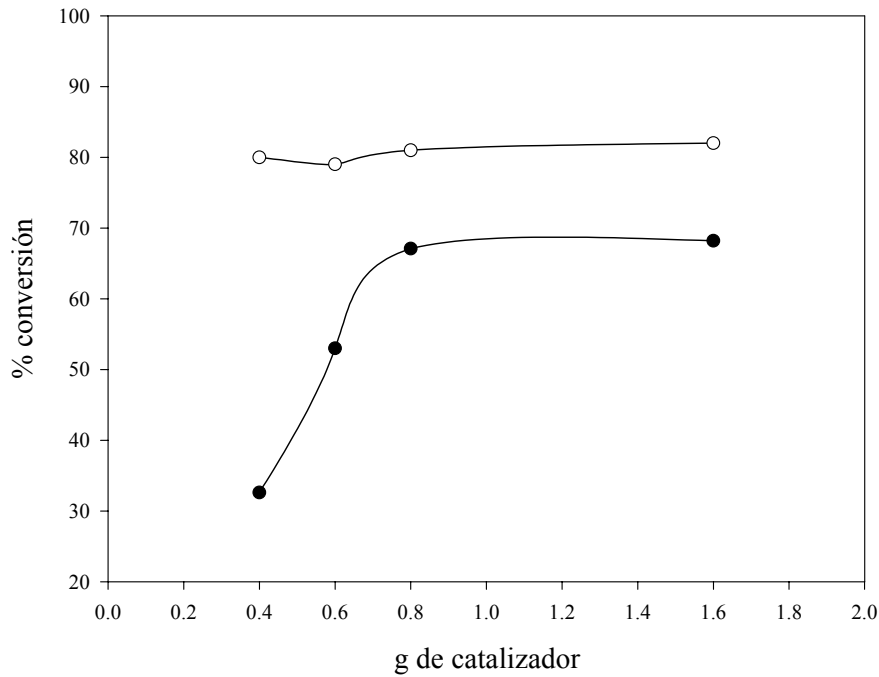


Figura V.20. Transferencia de materia externa. Conversión del metanol (○) y del DME (●) en función del peso de catalizador utilizado (zeolita Si/Al = 100) a una WHSV de 5.5 h⁻¹ y una temperatura de 360°C a una presión de 1 atmós.

En la figura V.20. se muestra que para las condiciones de reacción utilizadas en el experimento se produce el efecto de la limitación de la difusión externa en la reacción de conversión de dimetiléter a hidrocarburos. El efecto es especialmente pronunciado en lechos catalíticos de hasta 0.7-0.8 gr. A partir de esta cantidad la conversión se mantiene constante si la velocidad espacial se mantiene constante, despreciando las limitaciones por difusión externa.

En el caso de la conversión del metanol a dimetiléter este efecto es mucho menos pronunciado probablemente porque la reacción de producción de dimetiléter tiene una energía de activación mucho más baja y en estas condiciones se llega a un estado de equilibrio más fácilmente.

V.4.2.2. Evaluación de la transferencia interna de materia a 110 bar.

Para evaluar la transferencia interna para diferentes tamaños de *pellet* se realizaron experimentos a alta presión (sobre los 110 bar) todos en las mismas condiciones de presión, temperatura, velocidad espacial y cantidad de catalizador, solo se varió el tamaño de *pellet* del catalizador. Se sintetizaron tres distintos tamaños de *pellets*. Las *pellets* se realizaron tal y como explica en el apartado IV.2.7.

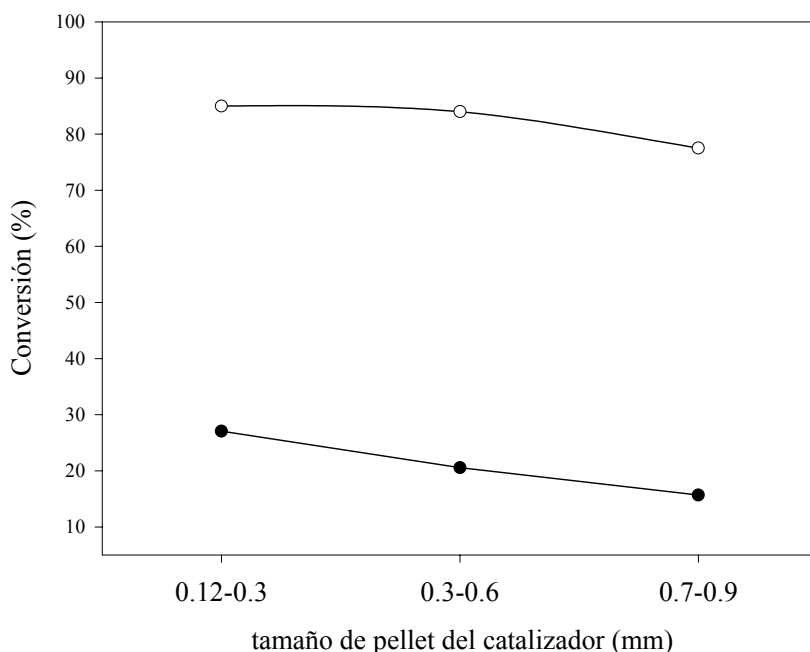


Figura V.21. Transferencia de materia interna. Efecto del tamaño de *pellet* utilizado. Conversión del metanol (○) y del DME (●) en función del tamaño de *pellet* del catalizador utilizado (zeolita Si/Al =100) a una WHSV de 5.5 h^{-1} , a una presión de 110 bar y una temperatura de 360°C

El efecto del incremento del tamaño de *pellet* se traduce en una menor conversión tanto en la reacción de formación del dimetiléter, como en la de formación de hidrocarburos, sin embargo es más notable la reducción en el caso de la formación de estos últimos.

El incremento de las resistencias a la transferencia de masa en *pellets* de un tamaño mayor es principalmente debida a que en estas son agregaciones de pequeñas partículas y cuantas más partículas hay agregadas en una *pellet* más juntas y más largo es el camino que debe recorrer tanto la partícula de reactivo como la de producto

para salir del lecho catalítico. Este efecto es más pronunciado a altas presiones, donde más cantidad de materia reside un flujo dentro del catalizador y en consecuencia la resistencia a la transferencia de masa es mayor.

Es conveniente señalar que a partir de este experimento se decidió que el tamaño de *pellet* que utilizaríamos en los experimentos sería de 0.12-0.3 mm, puesto que aunque en la Figura V.21 no se muestra una uniformidad de la conversión respecto al tamaño de *pellet*, utilizaremos la más pequeña posible. Tamaños de *pellet* inferiores no son recomendables, puesto que podríamos tener problemas de tapones en el reactor catalítico cuando se trabajase a presiones altas.

V.4.3. Evaluación de las condiciones de transferencia de energía.

Para evaluar las condiciones de transferencia de energía dentro del reactor se utilizó el criterio de isothermicidad dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta H \cdot R_v r_t^2}{K_b T_w} < 0.2 \frac{RT_w}{E} \quad (5.1)$$

Donde

ΔH es la entalpía de reacción,

R_v la velocidad de reacción por volumen de catalizador.

R_t - El radio del reactor

K_b - La conductividad térmica efectiva del lecho catalítico.

T_w - La temperatura de la pared del reactor.

E - La energía de activación de la reacción

R - La constante universal de los gases.

La evolución exacta de alguno de estos parámetros se hace difícil, por esto se utilizaron parámetros aproximados. Teniendo en cuenta que la reacción más exotérmica es la conversión de dimetiléter a hidrocarburos con una ΔH de 62 kJ/mol (para la formación de propileno) se evaluó solo esta reacción.

El criterio se cumple para presión atmosférica donde la energía de activación es menor, tal y como se verá más tarde. Para una presión de 110 bar donde la energía de activación se dobla, el criterio de isothermicidad está en la frontera, sin embargo la conductividad térmica efectiva K_b del lecho catalítico no incluye los posibles efectos de trabajar en condiciones cercanas a las supercríticas. Para evitar la posible existencia de fuertes gradientes se utilizaron cantidades pequeñas de catalizador (sobre 0.8 gr)

V.4.4. Condiciones de la etapa inicial de intercambio del gas inerte en la metodología experimental para trabajar a alta presión.

Tal y como se ha visto en el apartado IV.2.4. la metodología de arranque del sistema de reacción a alta presión incluye una etapa muy importante que es la del llenado con gas inerte (normalmente argón) a alta presión del reactor y después el posterior intercambio progresivo de este por metanol a alta presión.

Esta etapa se ha mostrado de especial importancia, pues de las condiciones de la misma depende mucho la rapidez con la que se consiguen las conversiones que se alcanzan posteriormente, e incluso en algunos casos los resultados se pueden ver totalmente alterados bien sea por encendido del reactor o bien por una coquización prematura del catalizador antes de empezar la reacción.

En el caso del encendido del reactor es el proceso que ocurre debido a una elevación abrupta de la temperatura. Este proceso ocurre debido a que la reacción de metanol a hidrocarburos se trata de una serie de reacciones muchas de ellas exotérmicas y se puede producir un alza continuada de la temperatura del reactor hasta alcanzar temperaturas tan altas que pueden desactivar el catalizador en un breve lapso de tiempo.

En el caso de la coquización prematura del catalizador es también un resultado no deseado de la etapa de intercambio, aunque no es tan peligroso ni dañino para el experimento como el encendido del reactor. La coquización prematura del catalizador se produce cuando hay una sustitución muy lenta de todo el argón por metanol, esto produce una alta conversión del metanol introducido debido a que la velocidad espacial del metanol es muy baja, resultado de hacer entrar una pequeña proporción de metanol que queda diluida en una gran cantidad de argón. Esta elevada conversión de producirse durante un tiempo largo puede coquizar, normalmente parcialmente, el catalizador antes de que empiece la reacción con una alimentación de metanol puro.

Los parámetros fundamentales para establecer una etapa de intercambio correcta que no altere en demasía los resultados posteriores son la temperatura y la velocidad espacial a la que se produce el intercambio.

La presión de intercambio no es un valor que pueda alterar de forma importante y directa las conversiones posteriores de la reacción siempre que se mueva por valores cercanos o superiores a las condiciones críticas del metanol. De forma indirecta si que puede modificar algo, ya que cuanto mayor es la presión mayor es la cantidad de argón que actúa de diluyente dentro del reactor y al entrar el metanol, este disminuirá su velocidad espacial.

En cuanto a la temperatura su fijación es fundamental. Temperaturas de intercambio elevadas, por encima de los 340°C provocan un encendido del reactor cuando se trabaja a velocidades espaciales normales 2-30 h⁻¹. Las temperaturas inferiores a la temperatura crítica del metanol (239°C) provocan que el metanol entrante esté en fase líquida y moje el catalizador. Esto conlleva el problema de que posteriormente cuando se eleva la temperatura para empezar la reacción, tengamos que esperar un tiempo mayor hasta llegar a la conversión final resultado de las condiciones establecidas, puesto que pasar a gas o fase supercrítica todo el metanol líquido que se encuentra en los poros lleva algo más de tiempo.

La velocidad espacial a la que se introduce el metanol en el reactor no tiene que ser muy baja, puesto que entonces se puede producir un proceso de envejecimiento del catalizador, sobretodo si es una temperatura algo elevada, ni tampoco muy alta, puesto que después, para entrar a régimen cuando empieza la reacción, se tardaría un tiempo mayor en obtener los resultados. Los valores válidos aproximadamente serían entre 5 y 10 h⁻¹. El valor fijado es 10 h⁻¹.

V.4.5. Balances de materia.

Para comprobar si las conversiones obtenidas son correctas se hace el balance de materia de la siguiente manera:

Se calculan las conversiones de metanol que da el cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID). Para realizar este proceso se hace a partir del área del pico del metanol en los cromatogramas de la reacción con respecto al área del pico del metanol en los cromatogramas de un blanco realizado en las mismas condiciones de presión, temperatura pero sin catalizador.

Restando el metano que se forma directamente a partir del metanol, se calcula la cantidad de dimetiléter que tendría que dar la conversión de metanol obtenida. Mediante el coeficiente entre el valor experimental del área del pico de DME del cromatograma y el valor teórico calculado a partir de la conversión del metanol, se calcula la conversión de DME.

De estas dos conversiones se obtienen los moles totales teóricos de agua producida en las dos reacciones, la de conversión de metanol y la de conversión de DME. Se calcula la relación moles de agua/ moles de metanol sin reaccionar (que son los dos picos que aparecen en el detector de conductividad térmica) Esta relación se compara con la obtenida en el cromatógrafo de gases con detector de TCD. A título de ejemplo vamos a ver un caso.

Tabla V.5 Resumen del balance de materia mediante el agua en un experimento con las siguientes condiciones: $P=110$ bar, $T= 320^{\circ}\text{C}$ y $WHSV =2\text{h}^{-1}$ utilizando la zeolita ZSM-5 (relación Si/Al=240)

Moles metanol de la alimentación (blanco)	4.16E-4
Moles de metanol cromatógrafo FID.	5.00E-5
% conversión de metanol	88.2
Moles DME teórico	1.81E-4
Moles DME cromatógrafo FID	7.69E-5
% conversión de DME	43.2
Moles de agua teóricos resultantes de las conversiones de metanol y DME	2.89 E-4
Relación agua teórica/metanol no reaccionado	5.92
Relación experimental agua/metanol obtenida mediante el TCD	6.23
% de diferencia entre las relaciones agua/metanol teórica y experimental.	5.3

Como podemos ver en la tabla V.5. la diferencia entre los valores de la relación agua/metanol calculados teóricamente y los obtenidos del análisis por TCD son del 5.3%. Esta diferencia puede ser debida a que todo el metanol que se convierte no lo haga solo a dimetiléter o metano, como hemos supuesto aquí, sino que una pequeña proporción se transforme a otros productos que nosotros no podemos observar en nuestros sistemas de análisis. Estos productos podrían ser monóxido y dióxido de carbono y acetaldehído, compuestos que se encuentran entre los productos en otros trabajos [63,65].

V.4.6. Conclusiones.

Las conclusiones que se pueden extraer de este primer apartado de los resultados experimentales son:

La presión tanto de trabajo en el reactor como la de formación de las *pellets* no afecta a la estructura cristalina de la zeolita.

En nuestro reactor a presión atmosférica y una temperatura de 360°C se encuentra ausencia de limitaciones por transferencia externa para lechos catalíticos superiores a 0.8 gr juntamente con velocidades espaciales de más de 5.5 h^{-1} .

La transferencia interna de materia a 110 bar y 360°C depende del tamaño de *pellet*. Puesto que trabajar con el catalizador en polvo es muy difícil usaremos el mínimo tamaño de *pellet* (0.12 –0.3 mm).

La condición de isothermicidad del reactor se mantiene experimentalmente y es de difícil evaluación numéricamente puesto que muchos de los valores de los parámetros no los encontramos a alta presión.

Las condiciones establecidas para la etapa de intercambio del gas inerte por el reactivo principal, son una temperatura de 280 °C y una WHSV de 10 h⁻¹.

Los balances de materia son satisfactorios, aunque no tengan en cuenta la formación minoritaria de algunos compuestos oxigenados que no podemos analizar con nuestro método cromatográfico.

V.5. Estudio del comportamiento de la reacción de metanol a olefinas en función de la presión.

V.5.1. Estudio de las energías de activación en función de la presión.

Para evaluar el comportamiento de la reacción en función de la presión y la temperatura se hicieron una serie de experimentos donde se evaluaron a diferentes presiones la conversión del metanol y el dimetiléter a varias temperaturas, manteniendo la WHSV y la cantidad de catalizador. Para realizar estos experimentos es necesario que se mantenga la isothermicidad del lecho catalítico. En nuestro caso la isothermicidad la comprobamos mirando los dos termopares que se hallan el primero en la parte superior del lecho catalítico y el segundo en la parte inferior. Debido a la elevada exothermicidad de la reacción la isothermicidad solo se puede conseguir con pequeños flujos de metanol y pequeñas cantidades de catalizador. Por tanto utilizaremos la mínima cantidad de catalizador (0.85 g) que no presente problemas de difusión externa a presión atmosférica. La velocidad espacial es de 2.92 que equivale con nuestra cantidad de catalizador a un flujo de 3 ml de metanol/hora.

V.5.1.1. Evolución de la energía de activación de la formación del dimetiléter.

Los resultados de la conversión del metanol para la formación del dimetiléter a presión atmosférica y a una presión de 110 bar indican que la evolución de la conversión disminuye algo con la presión aunque no de una manera significativa.

V Resultados y discusión

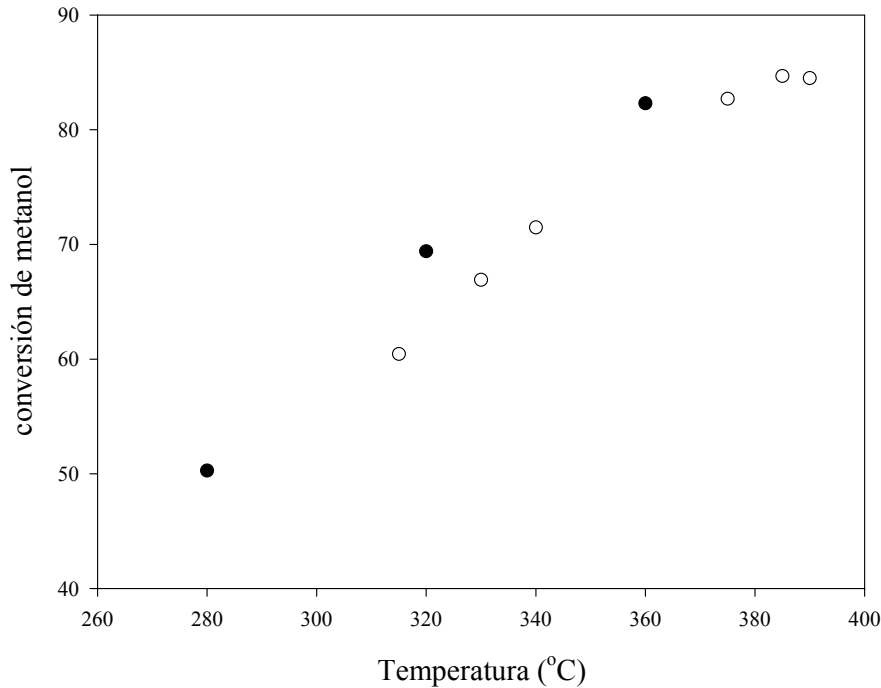


Figura V.22. Conversión del metanol en función de la temperatura a presión atmosférica y a 110 bar. 1 bar (●), 110 bar (○). alimentación metanol puro, WHSV igual a 2,92.

A continuación se calculó la energía de activación de la reacción mediante la ecuación de Arrhenius.

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (5.4)$$

Donde se calcula la constante de velocidad para un reactor catalítico de lecho fijo isotérmico mediante las siguientes ecuaciones

$$\frac{M}{m_{a0}} = \int_{x_{A0}}^{X_A} \frac{dX_a}{r_a} \quad (5.5)$$

Donde M es la masa de catalizador, m_{a0} es el flujo másico de la alimentación, dX_a el diferencial de la concentración y r_a la velocidad de reacción.

Esta fórmula es válida en el caso de un lecho fijo catalítico cuando el diámetro de las *pellets* es suficientemente pequeño comparado con el diámetro del tubo, para tener una fracción vacía pequeña y uniforme sobre la sección transversal del reactor. Este caso se visualiza cuando la relación diámetro del tubo/ diámetro de la *pellet* es al menos diez [145]. En nuestro caso esta relación es de cerca de 20, por lo tanto es perfectamente aplicable.

En el caso de la conversión de metanol para dar dimetiléter al ser bimolecular se puede considerar de segundo orden. Así la constante de velocidad k se obtiene a partir de la ecuación 5.2 y considerando el grado de conversión z , en vez de la concentración obtenemos la siguiente ecuación

$$k = \frac{m_{a0}}{M} \frac{1}{(1-z)} \quad (5.6)$$

En el caso de la conversión del dimetiléter a hidrocarburos, al ser monomolecular podemos considerarla de primer orden en tal caso la ecuación es la siguiente:

$$k = \frac{M}{m_{a0}} \frac{1}{\ln(1-z)} \quad (5.7)$$

Los resultados obtenidos de la aplicación de la ecuación 5.3 para obtener la constante de velocidad de la conversión de metanol para dar dimetiléter, y posteriormente representar la ecuación de Arrhenius (ecuación 5.1) a dos presiones: presión atmosférica y alta presión (110 bar) se pueden observar en la siguiente figura.

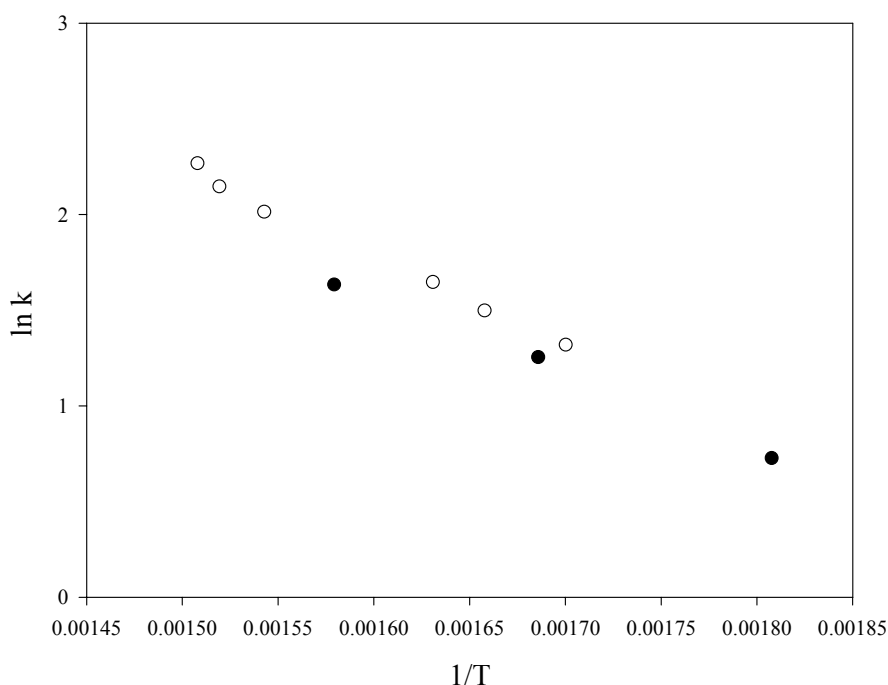


Figura V.23. Logaritmo de la constante de velocidad aparente de la conversión del metanol a dimetiléter en función del inverso de la temperatura a diversas presiones. 1 bar (●), 110 bar (○) alimentación metanol puro, WHSV igual a 2,92.

Los parámetros obtenidos mediante las regresiones vienen dados en la tabla siguiente:

Tabla V.6. Parámetros obtenidos de las regresiones lineales de la ecuación de Arrhenius para la conversión del metanol a presión atmosférica y a 110 bar.

Presión (bar)	Energía de activación (kcal/mol)	Factor preexponencial (s^{-1})	Coefficiente de correlación.
1	7.80	7.94	0.997
110	9.28	9.35	0.993

La energía de activación aunque crece con la presión, no es un aumento muy significativo teniendo en cuenta que el crecimiento de la presión es muy grande. Por lo que la alteración de la energía de activación en función de la presión en el caso de la formación del dimetiléter es muy ligera.

V.5.1.2. Evolución de la energía de activación de la formación de los hidrocarburos primarios.

La conversión del dimetiléter en función de la temperatura se ve en la siguiente figura:

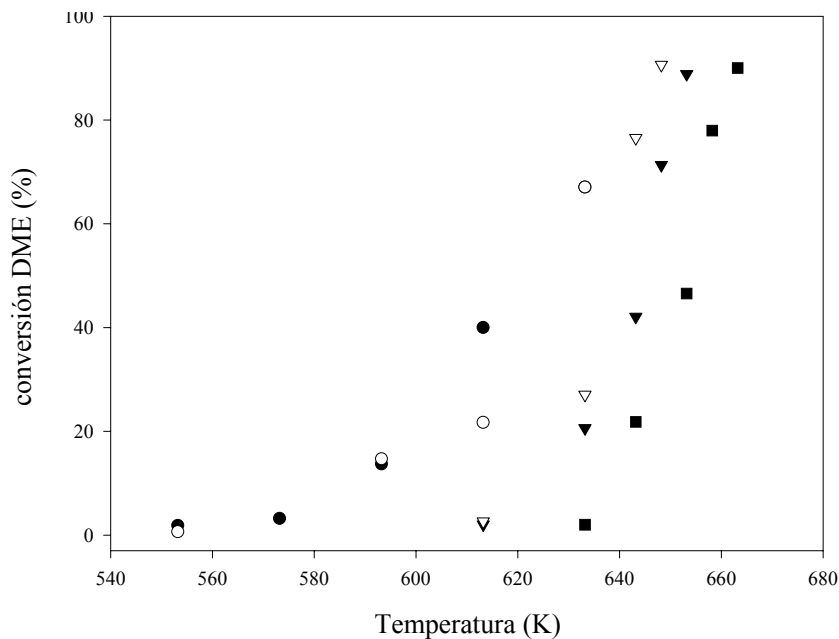


Figura V.24. Conversión del DME en función de la temperatura a diversas presiones. 1 bar (●), 55 bar (○), 85 bar (▼), 110 bar (▽) y 135 bar (-■-) .alimentación metanol puro, WHSV igual a 2,92.

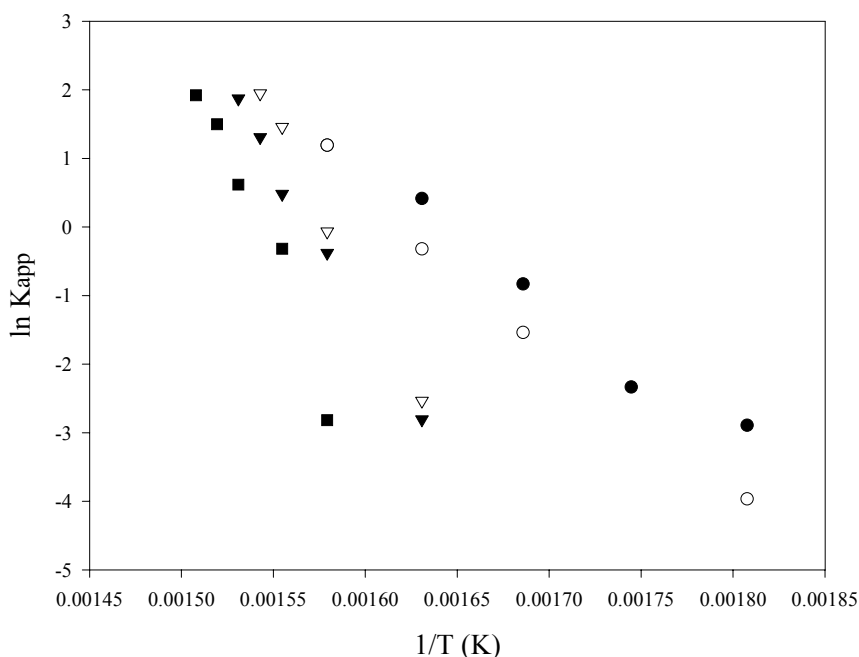


Figura V.25. Logaritmo de la constante de velocidad aparente en función del inverso de la temperatura a diversas presiones. 1 bar (●), 55 bar (○), 85 bar (▲), 110 bar (▽) y 135 bar (■)-alimentación metanol puro, WHSV igual a 2,92.

Las regresiones de las rectas dan una variación significativa de la energía de activación como vemos en la tabla siguiente:

Tabla V.7. Parámetros obtenidos de las regresiones lineales de la ecuación de Arrhenius a diferentes presiones.

Presión (bar)	Energía de activación (kcal/mol)	Factor preexponencial (s ⁻¹)	Coefficiente de correlación.
1	37.80	31.36	0.979
55	42.35	33.24	0.990
85	73.94	56.17	0.993
110	102.07	81.50	0.997
135	127.60	99.35	0.964

Como podemos observar la energía de activación va aumentando a medida que lo hace la presión. La energía de activación que encontramos a presión atmosférica, 37 kcal/mol es bastante cercana a los 46 kcal/mol que encontraron Jayamurthy y Vasudevan [66] mediante la técnica de la reacción en superficie a temperatura programada (TPRS).

La variación de la energía de activación en función de la presión la podemos ver en la siguiente figura:

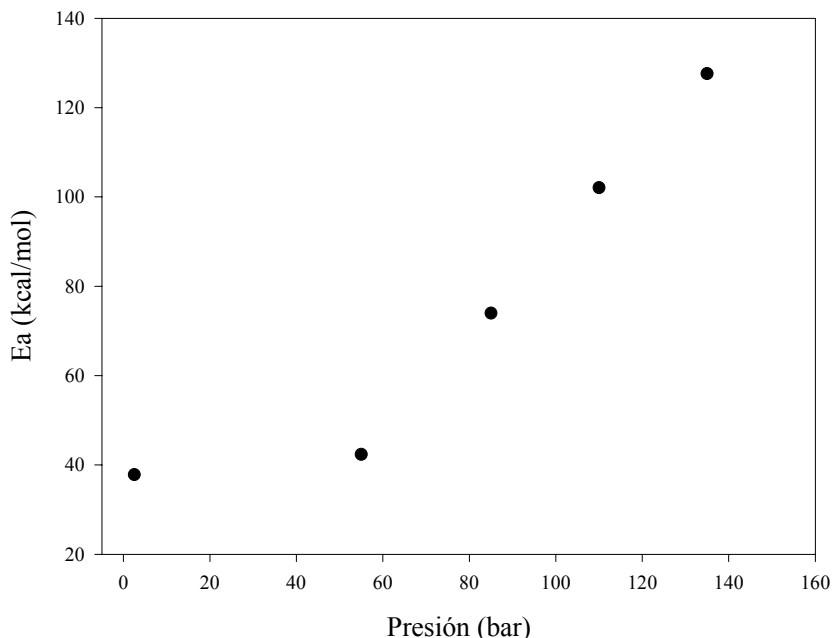


Figura V.26. Evolución de la energía de activación de la transformación del dimetiléter en función de la presión

Como se observa en la figura V.26. la energía de activación crece a medida que crece la presión. Este incremento es ligero hasta los 55 bar, pero el incremento aumenta entre los 55 y los 135 bar. Este incremento es lineal, la regresión lineal de la figura anterior entre las presiones de 55 a 135 bar tiene como parámetros una pendiente de 1.071, una ordenada al origen de -16.611 y un coeficiente de correlación de 0.9997.

Este incremento en el valor de la energía de activación viene determinado por el hecho que a medida que aumenta la presión la linealidad en el gráfico de Arrhenius se da a temperaturas cada vez más altas. Este hecho se corresponde con la evolución de la densidad, tal y como se observa en las figuras V.17 y V.18, en las que un aumento de presión se corresponde con un aumento de la densidad y un aumento de la temperatura con una disminución de la misma. Por lo tanto podemos concluir que a medida que aumenta la densidad de la alimentación son necesarias temperaturas más altas para que se produzca la reacción en un régimen cinético.

El efecto del aumento de la energía de activación en función de la presión también fue observado por Subramanian *et al.* [126,127] en la oligomerización del 1-Hexeno en un catalizador de platino sobre alúmina, donde la energía de activación se doblaba entre los valores obtenidos a presión atmosférica y los de la presión supercrítica. Como no

se observó formación alguna de coque en estado supercrítico, los autores dieron la explicación a este fenómeno a las limitaciones difusionales debidas al tamaño de poro en el catalizador. Sin embargo en nuestro caso, utilizando como catalizador la zeolita ZSM-5 en ausencia de coquización, según Haag *et al.* [82], las limitaciones difusionales debidas al tamaño de poro afectan a la selectividad de la reacción, no a su actividad, y las olefinas tienen un tamaño suficientemente pequeño para no tener problemas difusionales debido al tamaño de los poros de la zeolita ZSM-5.

Entonces la explicación para este comportamiento viene dada por la evolución de la difusión másica en función de la presión de la alimentación (y en consecuencia de la densidad de la mezcla). Normalmente los coeficientes de difusión para gases o fluidos supercríticos son inversamente proporcional a la presión o densidad del mismo [135].

Sin embargo dentro de esta norma general hay variaciones dependiendo del tipo de coeficiente de difusión que se trate. En este punto distinguiremos este efecto de la presión sobre dos tipos de coeficiente de difusión másico: El de autodifusión, que se da cuando solo hay una sola especie química en la composición, y los coeficientes de difusión binarios (o ternarios) que dan una medida del fenómeno de la difusión de un componente (o componentes) minoritarios en el seno de uno mayoritario.

Normalmente cuando se trata de gases o fluidos supercríticos la evolución de la difusión másica viene determinada mediante la variación del producto del coeficiente de difusión con la densidad del fluido. Para el caso de los coeficientes de autodifusión este producto se ve solo ligeramente modificado cuando la presión aumenta en el rango que va desde la presión atmosférica a la presión crítica. En el caso de los coeficientes de difusión binarios el producto de estos por la densidad decrece significativamente con el aumento de la presión en el rango de presiones que va de una presión reducida de 0 a 1 [145].

Un ejemplo de variación de los coeficientes de difusión másica binarios en función de la presión puede ser por ejemplo el caso clásico de la mezcla de naftaleno en dióxido de carbono. Para este caso a una temperatura constante de 35°C, a una presión de 81 bar el coeficiente de difusión del naftaleno en CO₂ es de 19.6×10^{-9} . Cuando la presión aumenta hasta 181 bar el coeficiente de difusión disminuye hasta un valor de 11.3×10^{-9} [146].

La variación en la energía de activación de formación de los hidrocarburos a partir de la conversión del DME puede explicarse por la mayor dificultad de difusión de los reactivos hasta los centros activos del catalizador. A medida que aumenta la presión la densidad aumenta y solo aumentando la temperatura podemos hacer disminuir la densidad de la mezcla y aumentar el coeficiente de difusión, por lo que para tener un

coeficiente de difusión parecido debemos aumentar la temperatura y conseguir una conversión del dimetiléter parecida.

En el caso de la conversión de metanol a DME, la variación de energía de activación entre 1 y 110 bar, aumenta aunque no de una forma tan significativa esto puede deberse a tres fenómenos: en primer lugar la conversión de metanol a DME es energéticamente mucho más favorable, esto implica que los efectos de la difusión no son tan visibles a las temperaturas en las cuales se realiza la reacción. En segundo lugar esta reacción se realiza sobre los sitios de Lewis de la zeolita ZSM-5, estos sitios son mucho más abundantes que los sitios de Brønsted por lo que el recorrido hasta un sitio activo será mucho menor y la influencia de la difusión en consecuencia también. El tercer argumento tiene que ver con la menor variación del coeficiente de autodifusión respecto a la densidad (o presión) en comparación con los coeficientes de difusión binarios. Puesto que en el momento en que se produce la conversión del metanol, en solución solo existe esta especie química por lo que en este caso estamos hablando de un coeficiente de autodifusión.

V.5.2. Estudio del factor de efectividad en función de la presión para la conversión del dimetiléter.

Para confirmar la influencia de la difusión másica sobre la evolución de la conversión del dimetiléter a hidrocarburos a medida que aumenta la presión calcularemos el factor de efectividad (η). Este, tal y como hemos definido en el apartado II.4.3. es el coeficiente que nos sirve para detectar la posible existencia de transferencia interna en el seno de un catalizador. Teóricamente está definido como el cociente entre la conversión que produce el sólido poroso que actúa de catalizador y el valor de conversión que daría si toda la superficie activa del catalizador fuese una lámina plana sin la existencia de los poros.

$$\eta = \frac{\textit{velocidad de reacción con resistencia por difusión}}{\textit{velocidad de reacción en condiciones de su perficie}} \quad (5.6)$$

La velocidad de reacción en condiciones de superficie, no puede ser observada en nuestro caso. Para determinar el factor de efectividad lo que hacemos es suponer que un caso donde no existan a priori problemas de resistencia a la difusión interna, en nuestro caso sería un lecho catalítico de 0.85 g de zeolita ZSM-5 con un tamaño de partícula del orden de las micras (o sea sin hacer *pellets*) y trabajando en condición de presión atmosférica.

Los resultados obtenidos del factor de efectividad en función de la presión para la reacción de conversión del dimetiléter en función de la presión de la reacción y a dos temperaturas 340°C y 360°C, se muestran a continuación:

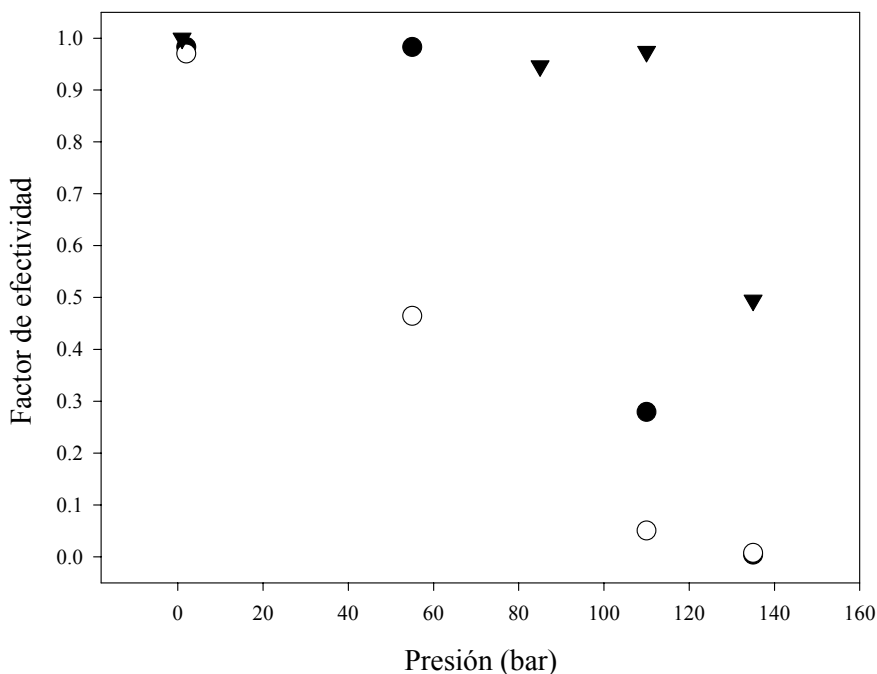


Figura V.27. Evolución del factor de efectividad de la reacción de conversión del DME en función de la presión a tres temperaturas 340°C (○), 360°C (●) y 380°C (▼), alimentación metanol puro, WHSV igual a 2,92

En la figura V.27. podemos observar que la caída del factor de efectividad a medida que aumenta la presión se debe a que a presión atmosférica la única resistencia a la difusión es el tamaño de *pellet* del catalizador, cuando aumenta la presión la resistencia a la difusión aumenta. Este efecto se produce a presiones mucho más bajas cuando la temperatura es más baja, la caída se produce antes a 340°C que a 360°C, donde el factor de efectividad se mantiene cercano a la unidad hasta los 55 bar. Cuando la temperatura es 380°C, el factor de efectividad se mantiene en valores cercanos a la unidad hasta los 110 bar, descendiendo a presiones superiores.

Esto se explica porque cuando aumentamos la presión aumenta la densidad, generándose limitaciones difusionales en la reacción, sin embargo cuando aumenta la temperatura la densidad de la mezcla disminuye y los coeficientes binarios de difusión no se ven tan modificados por la misma. Así a la misma presión, la densidad es menor a más alta temperatura. Esto explica porque a 380°C el factor de efectividad se mantiene cercano a la unidad hasta los 110 bar, cosa que no ocurre a temperatura más baja.

En nuestros experimentos de tiempo de vida hemos de procurar que los problemas difusionales se minimicen, por lo tanto trabajamos a una presión de hasta 110 bar y temperaturas superiores a 380°C, en nuestro caso utilizaremos temperaturas de 400°C.

V.5.3. Productos primarios a alta y baja presión.

Las observaciones realizadas en los experimentos anteriores nos permitieron observar la aparición de productos primarios de la reacción de metanol a hidrocarburos a alta y baja presión. En general el producto primario que aparece primero es el metano tanto a presión atmosférica como a alta presión a 110 bar y 135 bar.

A continuación a presión atmosférica aparecen por este orden el etileno, propileno y 2-buteno seguido del isobutano tal y como se había descrito por Haag *et al.*[13]. En cambio a alta presión el siguiente producto en aparecer es el isobutano, incluso antes que el etileno, que aparece a continuación seguido del propileno y del 2-buteno. Este comportamiento había sido ya detectado por Salehirad y Anderson [61] haciendo observaciones de MAS ¹³C RMN en el catalizador SAPO-34, cuando observaron que la aparición del etileno se producía por una metilación concertada de las especies metoxi ligadas en superficie y la del isobutano por metilación de los alquenos primarios seguida de un reajuste de los grupos butoxi secundarios a terciarios para producir isobutano. La segunda posibilidad se daba cuando la concentración de metanol era muy elevada en los alrededores del metoxi ligado a la superficie, caso que se cumple cuando trabajamos a alta presión, mientras en el caso del etileno se producía cuando no había tantas moléculas capaces de reaccionar con el intermedio metoxi.

En este caso vemos que en el aspecto de la aparición de compuestos primarios como el isobutano a altas presiones el comportamiento mecanístico de la zeolita ZSM-5 es muy parecido al del aluminatosilicato SAPO-34.

V.5.4. Conclusiones.

En el estudio de los efectos de la presión sobre la reacción de conversión de metanol a hidrocarburos podemos extraer las siguientes conclusiones:

-La energía de activación de formación del DME, a partir del metanol aumenta ligeramente en función de la presión. En cambio la energía de activación de formación de hidrocarburos a partir del DME aumenta con la presión de una forma lineal a partir de los 55 bar hasta los 135, triplicando los valores que encontramos a presión atmosférica (de 37.9 kcal/mol a 1 bar a 127.6 a 135 bar)

-Este aumento en la energía de activación es debido al incremento del coeficiente de difusión de los reactivos a medida que se aumenta la presión. Este incremento es mucho más significativo para la reacción de conversión del dimetiléter a hidrocarburos que a la conversión de metanol a DME. Este hecho se explica por la menor energía de activación requerida para la formación del DME, por la mayor abundancia de los centros activos para que se produzca la reacción y por el hecho de que los coeficientes de autodifusión no disminuyen tanto con la presión como los coeficientes de difusión binarios, y en el caso de la formación del DME, solo se encuentra metanol en el reactor.

-La influencia de los coeficientes de difusión en la conversión del DME a hidrocarburos viene ratificada por la variación del factor de efectividad.

-Los productos primarios a baja presión y a alta presión son el metano, el eteno y el propeno, sin embargo a alta presión aparece el isobutano producido por una concentración mayor de moléculas en los alrededores de los centros activos de la zeolita ZSM-5 que produce un mecanismo de metilación de los alquenos primarios producidos.

V.6. Tiempos de vida de la zeolita ZSM-5 en la reacción de metanol a olefinas en función de la presión.

V.6.1 Evolución de la conversión del metanol y el dimetiléter en función de la cantidad de reactivo pasado por el lecho catalítico.

Se realizaron los experimentos de tiempo de vida y desactivación del catalizador. Las condiciones comunes a todos los experimentos fueron la cantidad de catalizador que

V Resultados y discusión

fue 1.2 gr. y la temperatura, en este último caso el reactor presenta un gradiente de temperaturas debido a la exotermicidad de la reacción. La temperatura superior es de 400 y la inferior de unos 420°C.

Se realizaron los siguientes tres experimentos:

Experimento tiempo de vida 1:

Un tiempo de vida a baja presión (2 bar) y una WHSV de 5.5 h⁻¹.

Experimento tiempo de vida 2:

Un tiempo de vida a alta presión (110 bar) en condiciones cercanas a las supercríticas, y la misma WHSV.

Experimento tiempo de vida 3:

Es un tiempo de vida a baja presión (2 bar) y a una selectividad muy similar al tiempo de vida 2. Para lograr esta selectividad similar fue necesario aumentar la WHSV hasta 19.6 h⁻¹.

Los resultados de conversión se presentan en función de los gramos de metanol pasados a través del catalizador, puesto que al operar con diferentes WHSV el tiempo de vida en horas quedaría distorsionado. Los resultados se presentan a continuación.

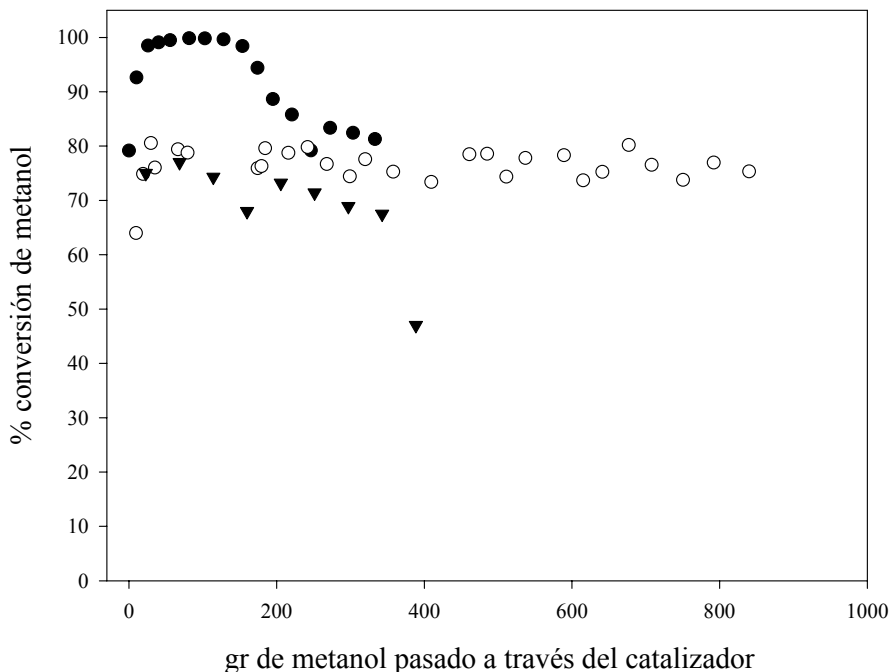


Figura V.28. Conversión del metanol en función de la cantidad de metanol de la alimentación pasado a través del catalizador 1.2 gr de ZSM-5 (Si/Al =100) (●), Experimento tiempo de vida 1. P= 2 bar T= 400 °C y WHSV=5.5 h⁻¹ (○) Experimento tiempo de vida 2 P=110 bar, T=400 °C WHSV=5.5 h⁻¹ .(▼) Experimento tiempo de vida 3, P=2 bar T= 400 °C y WHSV 19.6 h⁻¹.

En el tiempo de vida 1 se observa como la conversión de metanol aumenta en un primer momento hasta llegar a conversión total, esta se mantiene durante unos 200 gr de metanol que pasan por el catalizador (en tiempo cerca de 24 horas). Esta conversión total como veremos a continuación es debido a que el dimetiléter también se convierte totalmente y desplaza el equilibrio hasta la conversión total de metanol. A partir de este momento se produce una caída progresiva de la conversión hasta llegar a la conversión de equilibrio (cerca del 80%) que es cuando el dimetiléter casi no se convierte a hidrocarburos y en consecuencia no se desplaza el equilibrio. Este proceso de desactivación dura otras 24 horas o el paso de cerca de 200 gr de metanol por el catalizador.

En el caso del tiempo de vida 2 que se realiza en condiciones cercanas a las supercríticas vemos que la conversión de metanol a dimetiléter se mantiene muy constante en valores cercanos al 80%, no parece que se produzca mucha desactivación, aunque los valores no lleguen al 100%. En este caso el experimento dura sobre las 110 horas (pasando cerca de 850 gr de metanol por el catalizador). Los valores de conversión del metanol en el tiempo de vida 2 a 110 bar son ligeramente inferiores a los del tiempo de vida 1 a presión atmosférica, cuando está desactivado y por lo tanto ha llegado al equilibrio, esto concuerda con la ligera disminución de la constante de equilibrio de formación del dimetiléter al aumentar la presión que hemos observado en el apartado V.1.3.

En el caso del tiempo de vida 3 que se realiza a condiciones de presión atmosférica y velocidad espacial mucho más alta se observa una conversión de metanol sobre el 75%, algo más baja que en el caso del tiempo de vida 2. Esta diferencia de conversión puede deberse a que el tiempo de residencia del metanol en el catalizador es sensiblemente más bajo (unas 6 veces menos tiempo), con lo que el metanol no tiene tiempo de alcanzar el equilibrio en su totalidad.

V Resultados y discusión

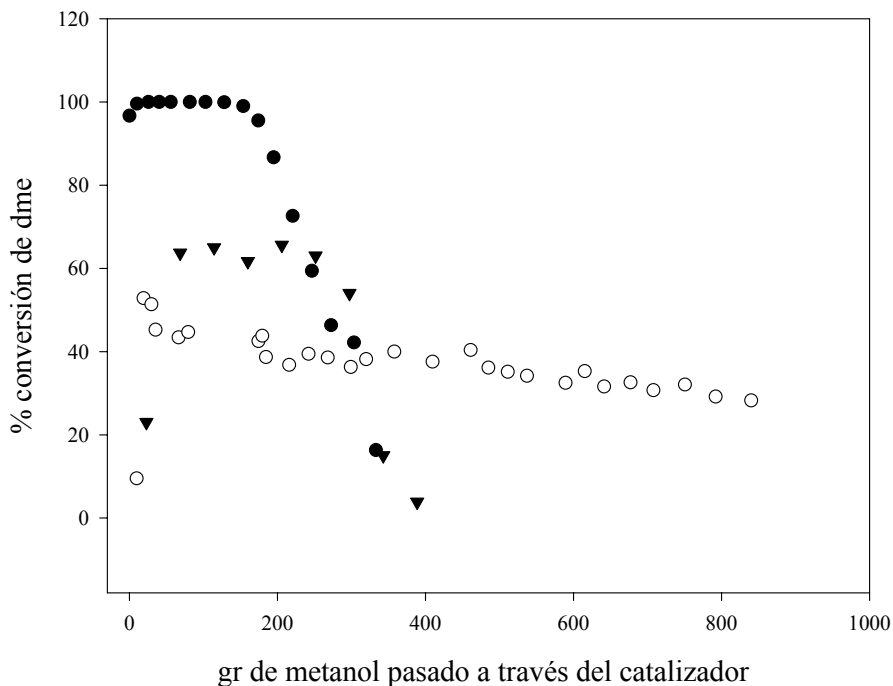


Figura V.29. Conversión del DME en función de la cantidad de metanol pasado a través del catalizador 1.2 gr de ZSM-5 (Si/Al =100). (●) Experimento tiempo de vida 1. $P= 2 \text{ bar}$ $T= 400 \text{ }^\circ\text{C}$ y $WHSV=5.5 \text{ h}^{-1}$, (○) Experimento tiempo de vida 2 $P=110 \text{ bar}$, $T=400 \text{ }^\circ\text{C}$ $WHSV=5.5 \text{ h}^{-1}$. (▼) Experimento tiempo de vida 3, $P=2 \text{ bar}$, $T= 400 \text{ }^\circ\text{C}$ y $WHSV 19.6 \text{ h}^{-1}$.

En la conversión del dimetiléter en función del tiempo de reacción observamos que en el tiempo de vida 1 se alcanza la conversión total muy pronto después de haber empezado el experimento, esta conversión total se mantiene hasta cuando se han convertido cerca de 200 gr de metanol (unas 24 horas). En las siguientes 24 horas el catalizador se va desactivando hasta prácticamente perder la actividad.

En el caso del tiempo de vida 2 en condiciones de alta presión cercanas a las supercríticas la conversión alcanza en un primer momento cerca del 50% después esta va disminuyendo lentamente hasta cerca del 30% pero en un periodo de cerca de 110 horas o algo más de 800 gr pasados a través del catalizador.

En el caso del tiempo de vida 3 la conversión de dimetiléter a hidrocarburos es de un 65% , algo superior que en el caso del tiempo de vida 2. La cantidad metanol que pasa por el catalizador es algo superior que la del tiempo de vida 1. aunque la desactivación total se produce más o menos en la misma cantidad de metanol pasado en los dos experimentos.

En estos resultados observamos que realmente la variación de la actividad a alta presión en la conversión de metanol a dimetiléter no es muy significativa y se mantiene estable a lo largo del tiempo tanto a alta presión como a baja. En cuanto a la conversión de dimetiléter a hidrocarburos existe una diferencia de conversión de cerca del 45% menor cuando trabajamos a 110 bar respecto a cuando la presión es atmosférica manteniendo la misma temperatura y la misma velocidad espacial.

En cuanto al tiempo de vida se observa que a presiones cercanas a las supercríticas este se prolonga mucho más que a presión atmosférica incluso a condiciones de conversión similar. De hecho en condiciones cercanas a las supercríticas la cantidad de metanol pasada es de unos 840 g de metanol (sobre unas 116 horas a una velocidad espacial de 5.5 h^{-1}) y la conversión del DME origina cierta desactivación por coquización, ésta es más lenta en condiciones cercanas a las supercríticas que a bajas presiones.

V.6.2 Evolución de la selectividad en función del tiempo de vida a diferentes condiciones de presión.

En este apartado veremos la evolución de las selectividades en los diferentes experimentos de tiempo de vida.

En el experimento de tiempo de vida 1 en la figura V.30 observamos como el porcentaje de hidrocarburos se mantiene, sin embargo el porcentaje del dimetiléter aumenta cuando se desactiva el catalizador a partir de las 24 horas (200 gr de metanol). La proporción de agua igual que la de hidrocarburos disminuye a causa de la menor conversión del DME. La cantidad de metanol también aumenta con el tiempo, básicamente porque el equilibrio de formación del dimetiléter no es desplazado por la desaparición del dimetiléter debido a la desactivación de la zeolita ZSM-5. El hecho de que aumente la cantidad de dimetiléter pero no disminuya la cantidad de hidrocarburos es debido, tal como vemos en la figura V.31. a la distribución de la selectividad de los hidrocarburos.

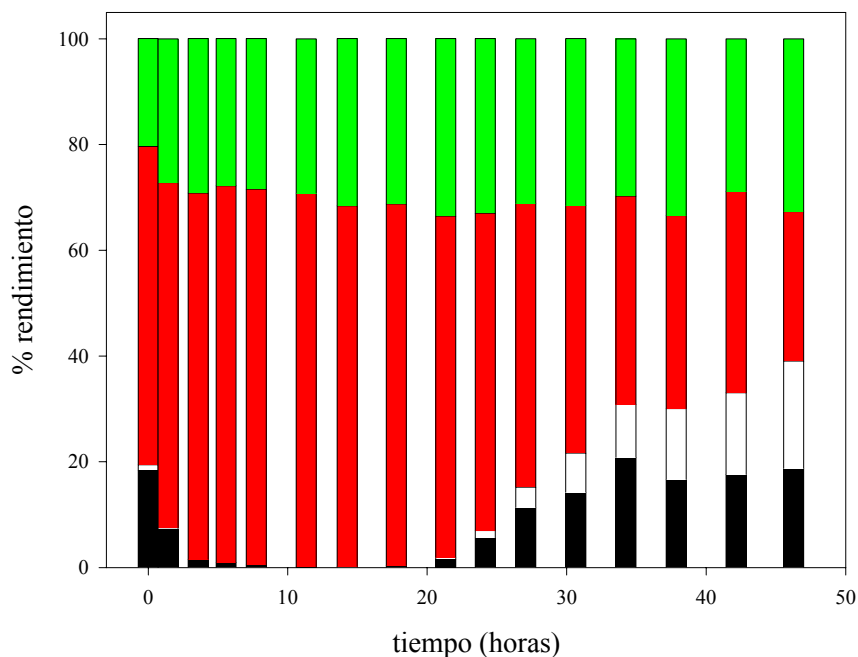


Figura V 30. Rendimiento de cada uno de los productos y reactivos de hidrocarburos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, 2 bar de presión y WHSV de 5.5 h⁻¹. ■ % rendimiento de agua. ■ % rendimiento de hidrocarburos. ■ % rendimiento de metanol. □ % rendimiento de DME.

La distribución de la selectividad entre los hidrocarburos viene en la figura V.31. En ella se ve como a medida que el catalizador se desactiva aumenta la cantidad de metano y disminuye la cantidad de otros hidrocarburos más pesados. Esta observación sigue lo observado por otros autores [111,116]. Durante las 24 primeras horas la selectividad de los hidrocarburos, igual que la conversión (figura V.29.) se mantiene constante. Sin embargo cuando empieza el proceso de desactivación, la selectividad se ve alterada con un aumento significativo del metano y una disminución de los hidrocarburos superiores. Como el metano mecanísticamente se forma a partir del metanol y no del dimetiléter, esto permite explicar, porqué en la gráfica V.30 un aumento del rendimiento de DME y de metanol junto con una disminución del rendimiento de agua, no conlleva una disminución de la cantidad de hidrocarburos. Por el hecho de que la producción de metano viene directamente del metanol se produce una sola molécula de agua por la producción de cada molécula de hidrocarburo, cosa que contrasta con los hidrocarburos más pesados que producen al menos un par de moléculas de agua por molécula de hidrocarburo.

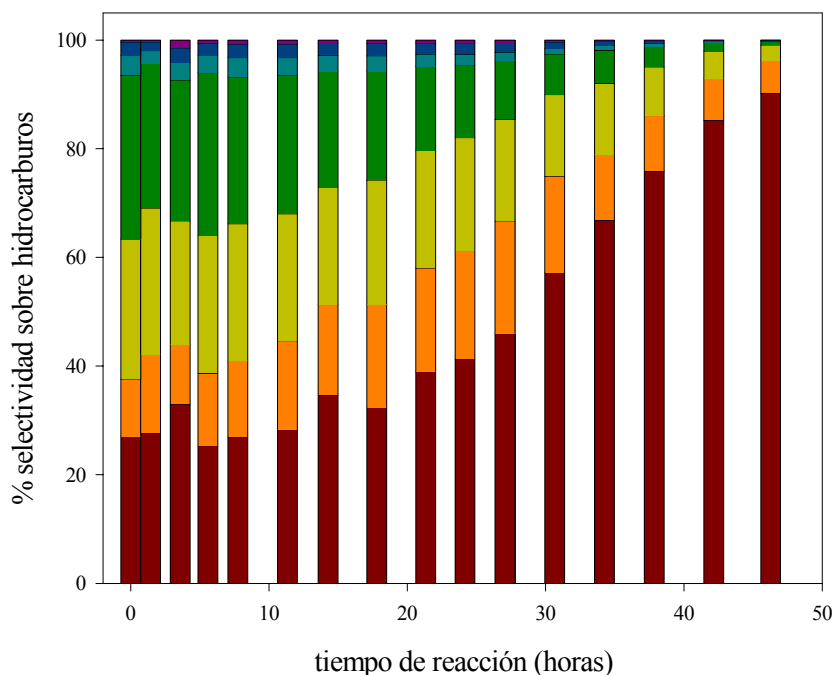
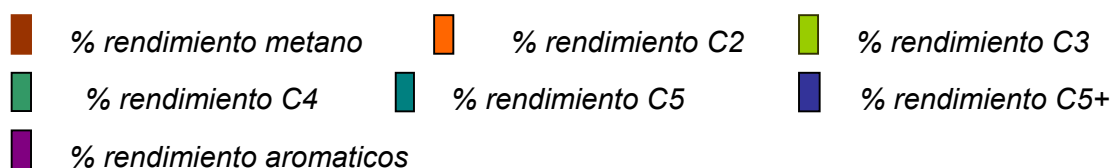


Figura V 31 Selectividad de cada una de las especies de hidrocarburos sobre el total de hidrocarburos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, 2 bar de presión y WHSV de 5.5 h⁻¹.



La mayor proporción de metano se produce debido a la desactivación del catalizador ya que este se produce por una metilación no iónica de los depósitos de coque seguida de una eliminación de este metano [9].

En el experimento de tiempo de vida 2 (figuras V.32 y V.33) vemos que las concentraciones de agua, metanol, DME y hidrocarburos se mantienen constantes durante las 116 horas del tiempo de vida. Esto concuerda con las conversiones de metanol y dimetiléter vistas en el apartado V.6.2 que se mantienen bastantes constantes en el transcurso del tiempo de vida 2. Sin embargo se observa una pequeña disminución del rendimiento a hidrocarburos y agua y un aumento del dimetiléter al final del periodo.

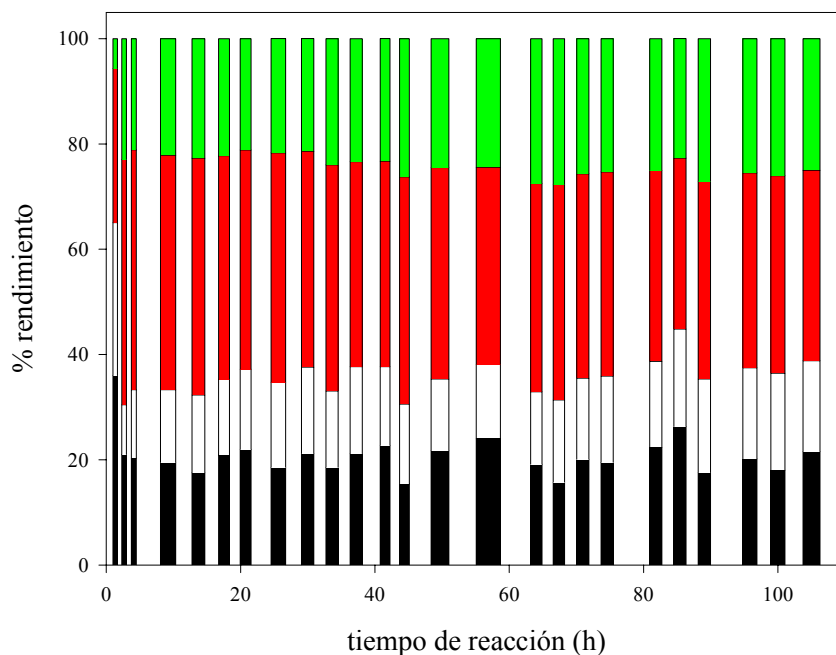


Figura V.32. Rendimiento de cada uno de los productos y reactivos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, 110 bar de presión y WHSV de 5.5 h⁻¹. ■ % rendimiento de agua, ■ % rendimiento de hidrocarburos. ■ % rendimiento de metanol. ■ % rendimiento de DME.

A diferencia del tiempo de vida realizado a presión atmosférica con la misma WHSV en el caso de las condiciones cercanas a las supercríticas, aquí la selectividad aunque varía se mantiene más constante durante el tiempo del experimento de 110 horas. Sin embargo se observa un incremento de la proporción de metano especialmente a partir de las 60 horas de duración del experimento. Este incremento va en detrimento de la proporción de olefinas y parafinas de mayor peso molecular.

En cuanto a la distribución de los hidrocarburos (figura V.33) vemos que la cantidad de metano es mucho más alta que en el experimento del tiempo de vida 1 y se acerca al 45% de los hidrocarburos generados inicialmente. Para este hecho existen dos causas que posiblemente se den en diferente grado ambas a la vez. La primera es que debido a la gran cantidad de metanol que permanece en el reactor cuando se trabaja a alta presión se puede dar la formación de metano más fácilmente, pues éste se genera básicamente a partir del metanol y no del dimetiléter, teniendo en cuenta el mecanismo del iluro en superficie, el intermedio, ion metiloxonio, este puede reaccionar con un hidruro procedente del metanol para formar el metano [26,27]. Esta reacción del metanol con el intermedio del ion metiloxonio es competitiva con la reacción de este intermedio con el dimetiléter para la formación de los enlaces C-C de las olefinas primarias. Esta primera explicación concuerda con el hecho de que la

mayor selectividad a olefinas, y en consecuencia la menor a metano, se da cuando la presión parcial de metanol es baja [84,103].

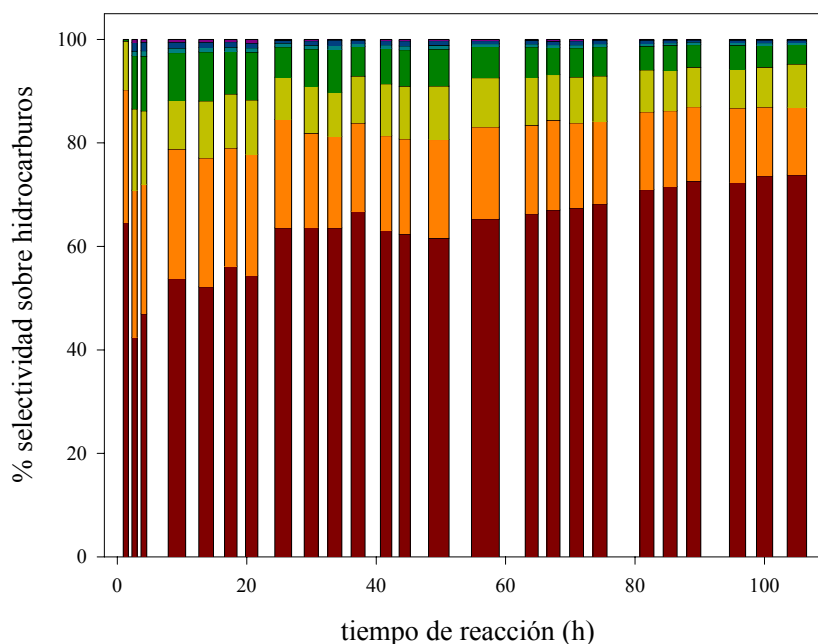


Figura V 33. Selectividad de cada una de las especies de hidrocarburos sobre el total de hidrocarburos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, 110 bar de presión y WHSV de 5.5 h⁻¹.

- % rendimiento aromaticos
- % rendimiento C4
- % rendimiento C5
- % rendimiento C5+
- % rendimiento metano
- % rendimiento C2
- % rendimiento C3

La segunda explicación es que debido a la fase de intercambio mediante un gas inerte necesaria para alcanzar las presiones altas y realizar la reacción en condiciones cercanas a las supercríticas, si no se produce con una rapidez suficiente y en condiciones de temperatura moderada según se ha visto en el apartado V.4.3, puede producirse una coquización desde el primer momento. Aunque en este experimento se han reproducido las condiciones de temperatura y velocidad espacial para el intercambio establecidas en el mencionado apartado, se puede producir la posibilidad de un grado de coquización inicial, con el aumento consiguiente del rendimiento a metano, se puede producir.

Para el experimento de tiempo de vida 3 realizado en condiciones de baja presión, con isoselectividad de olefinas ligeras en relación con el experimento de tiempo de vida 2. Para alcanzar la isoselectividad se tuvo que aumentar la WHSV hasta 19.6 h⁻¹.

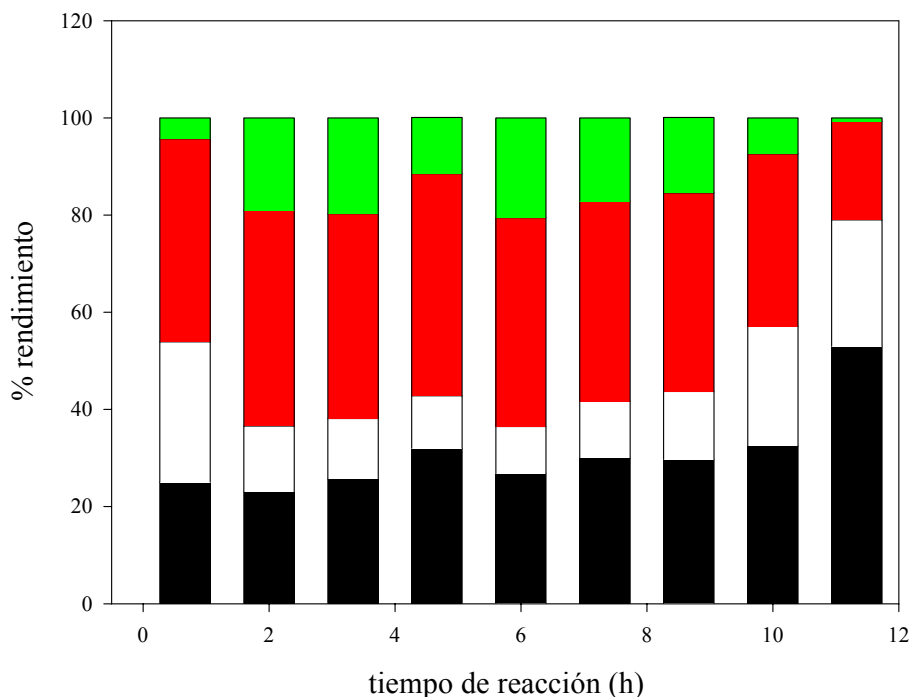


Figura V.34. Rendimiento de cada uno de los productos y reactivos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, presión atmosférica y WHSV de 19.6 h⁻¹. ■ % rendimiento de agua. ■ % rendimiento de hidrocarburos. ■ % rendimiento de metanol. □ % rendimiento de DME.

En la figura V.34., por comparación con la V.32, observamos que el rendimiento de las diferentes especies entre los tiempos de vida 2 y 3 es muy parecida. Sin embargo durante el tiempo que la conversión está estable el rendimiento de hidrocarburos del tiempo de vida 3 se mantiene cerca del 20%, muy cercana al 25% del tiempo de vida 2. El rendimiento de dimetiléter en el tiempo de vida 2 es de cerca un 12% y en el tiempo de vida 3 de un 9% aproximadamente, mientras que el rendimiento de metanol es algo superior en el tiempo de vida 3 que en el 2. Esta distribución de rendimientos se ve confirmada por el hecho de que la cantidad de metano que incluye la distribución de las selectividades dentro de todas las especies de hidrocarburos (Figura V.35), es mucho más grande en el tiempo de vida 2 que en el 3. Esto es debido a que el metano es prácticamente el único hidrocarburo que viene directamente del metanol, sin pasar por el DME, esto explica porque teniendo conversiones de dimetiléter algo superiores en el tiempo de vida 3 su rendimiento a hidrocarburos sea algo inferior, ya que la diferencia de rendimiento a hidrocarburos es la cantidad de metano. Este hecho también se ve reflejado en una mayor cantidad de metanol en el rendimiento del tiempo de vida 3 ya que la conversión a metano es muy inferior.

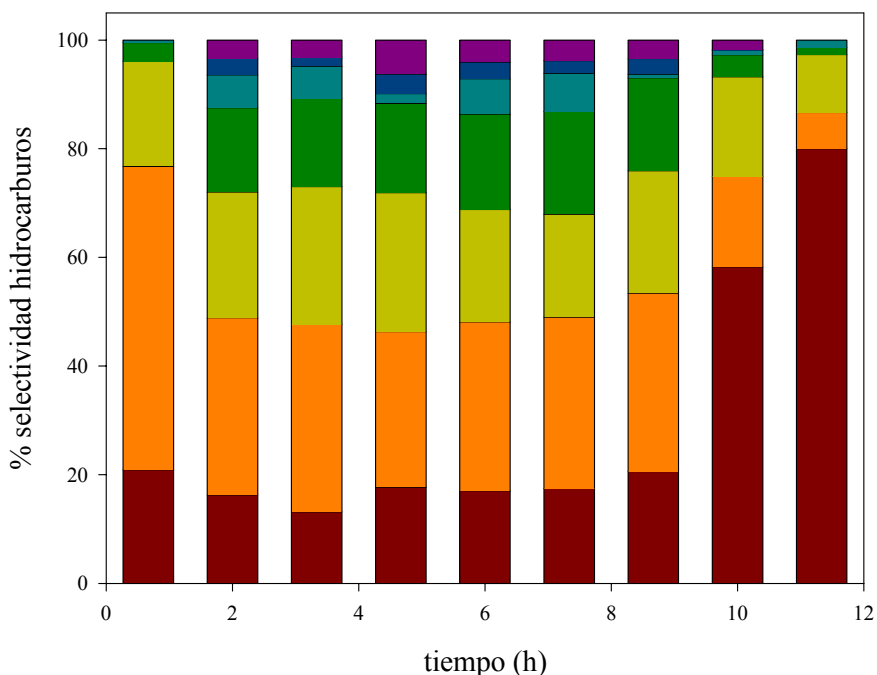
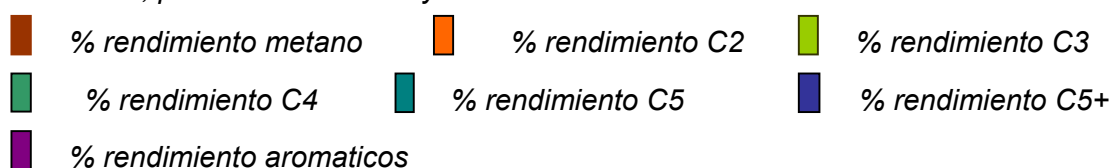


Figura V.35. Selectividad de cada una de las especies de hidrocarburos sobre el total de hidrocarburos en función del tiempo para el experimento de tiempo de vida a 400/420°C, presión atmosférica y WHSV de 19.6 h⁻¹.



La selectividad entre los hidrocarburos del tiempo de vida 3 difiere con la selectividad del tiempo de vida 2, ya que el porcentaje de metano es inferior, un 20% enfrente a un 45% del tiempo de vida 2 realizado a presión cercana a la crítica. En comparación al tiempo de vida 1 ambos realizados a una presión de 2 bar pero con la diferencia de la velocidad espacial, para el tiempo de vida 1 es de 5.5 h⁻¹ y para el tiempo de vida 3 de 19.6 h⁻¹, en el tiempo de vida 3 observamos un porcentaje mayor de hidrocarburos C₂ que de C₃ mientras que en el tiempo de vida 1 la cantidad de C₃ es mayor que la cantidad de C₂.

La evolución del rendimiento a olefinas durante los tres tiempos de vida se ve en la figura V 36 que vemos a continuación:

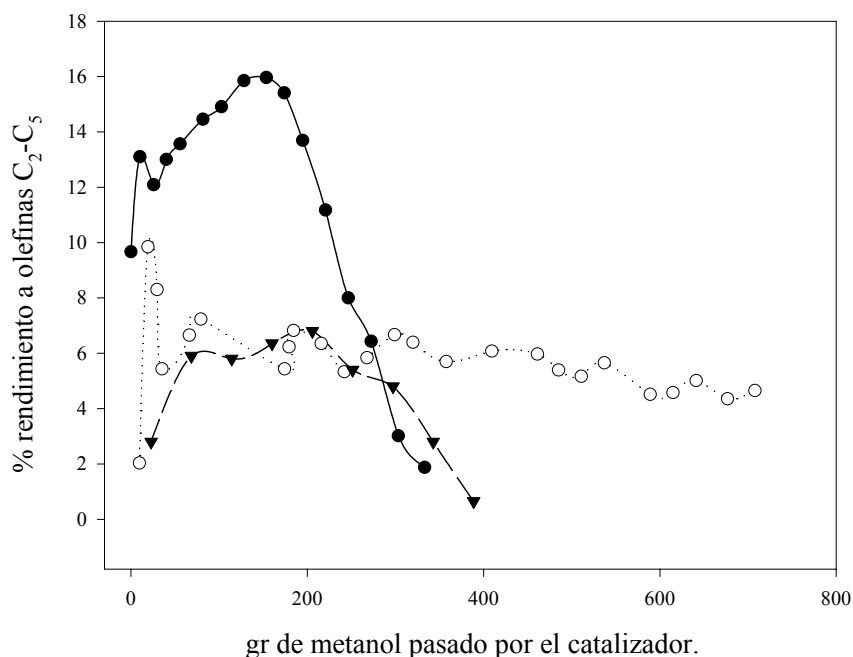


Figura V.36. Rendimiento a olefinas en función de la cantidad de metanol de la alimentación pasado a través del catalizador ZSM-5, 1.2 gr (Si/Al =100) . (●), Experimento tiempo de vida 1. $P=2$ bar $T=400$ °C y $WHSV=5.5$ h^{-1} (○) Experimento tiempo de vida 2 $P=110$ bar, $T=400$ °C $WHSV=5.5$ h^{-1} (▼) Experimento tiempo de vida 3, $P=2$ bar, $T=400$ °C y $WHSV$ 12 h^{-1}

Respecto al rendimiento a olefinas en los tres tiempos de vida observamos que mientras en el tiempo de vida 1 a presión de 2 bar durante el tiempo en el cual la actividad de la zeolita ZSM-5 es estable la cantidad de olefinas tiene un máximo de 14-16% de rendimiento hacia olefinas, en los tiempos de vida 2 y 3 el rendimiento a olefinas alcanza valores muy parecidos que están cerca de 6-7 % de rendimiento, alcanzando así la isoselectividad a olefinas. Teniendo en cuenta que existe una mayor conversión de dimetiléter en el tiempo de vida 3 que en el 2, esto quiere decir que en el tiempo de vida 2 existe una proporción mayor de hidrocarburos superiores a C₅ que en el tiempo de vida 3 (cerca de un 10% por un 5%) tal y como se observa en las figuras V.33 y V.35 También pueden colaborar una mayor presencia de parafinas C₁-C₅ en el tiempo de vida 3 (realizado a una presión de 2 bar) que en el tiempo de vida 3 (presión de 110 bar).

V.6.3. Conclusiones.

Las conclusiones de este apartado son las siguientes:

- Las conversiones de metanol a DME a lo largo del tiempo de vida tanto a baja presión 2 bar como a presión cercana a la crítica de 110 bar se mantienen constantes, esto implica que los sitios de Lewis de la zeolita ZSM-5 donde se produce este proceso no se ven alterados por la deposición de coque desactivante.
- La conversión de dimetiléter a hidrocarburos disminuye más rápidamente a presiones bajas (2 bar) que a presiones cercanas a las críticas (110 bar) donde la actividad se mantiene prácticamente constante, disminuyendo ligeramente habiendo pasado 850 ml de metanol por el lecho catalítico. Esta prolongación del tiempo de vida del catalizador es debido a la solubilidad del coque desactivante en medios más densos.
- El rendimiento a hidrocarburos y agua disminuye cuando se desactiva el catalizador ZSM-5, aumentando el rendimiento a DME y permaneciendo estable el de metanol.
- A medida que se va desactivando un catalizador aumenta la proporción de metano con relación a los otros hidrocarburos cuyo porcentaje va disminuyendo. Este hecho está explicado mecánicamente por una metilación no iónica del coque depositado sobre la zeolita ZSM-5.
- La selectividad a metano es más importante en condiciones cercanas a las supercríticas (110 bar) que a bajas presiones (2 bar) principalmente por dos hechos:
 - Una mayor concentración de metanol en el reactor que puede provocar la transferencia de hidruros del metanol a las especies metiloxonio en superficie del catalizador, compitiendo con la metilación de las mismas especies mediante el dimetiléter.
- Un posible envejecimiento del catalizador en el transcurso de la etapa de intercambio de un gas inerte en el proceso de inicio de la reacción en el caso del tiempo de vida a presiones cercanas a la supercrítica.

V.7. Análisis de los catalizadores utilizados en el tiempo de vida.

Respecto los catalizadores utilizados en los experimentos de tiempo de vida, se analizaron la acidez, el área superficial, la distribución del microporo y el análisis elemental de carbono e hidrógeno de cada una de las muestras junto con una muestra del catalizador de la zeolita ZSM-5 sin usar. Todas estas pruebas se realizaron para establecer el grado de coquización de los catalizadores usados en los tiempos de vida. El nombre de las muestras está definido en la siguiente tabla:

Tabla V.8. Muestras caracterizadas con las condiciones experimentales de cada una.

Muestra	Condiciones experimentales
A0	Catalizador en blanco (se hacen <i>pellets</i> y se activa pero no reacciona con metanol).
A1	Catalizador del tiempo de vida a 110 bar 400°C y WHSV de 5.5h ⁻¹ Tiempo de reacción sobre 116 horas, cantidad de metanol pasado 765 gr.
A2	Catalizador usado en el tiempo de vida a 2 bar 400°C y WHSV de 5.5h ⁻¹ Tiempo de reacción sobre 48 horas cantidad de metanol pasado 345 gr.
A3	Catalizador usado en el tiempo de vida a 2 bar y WHSV de 19.6h ⁻¹ . Tiempo de reacción sobre las 12 horas cantidad de metanol pasado 352 gr.

V.7.1. Análisis elemental.

Se analizaron la cantidad de carbono e hidrógeno de las tres muestras de los catalizadores de los tiempos de vida y de una muestra en blanco. Los valores resultantes se muestran en la tabla V.8

Tabla V.9. Análisis elemental de carbono e hidrógeno en las muestras resultantes del tiempo de vida.

Muestra	Carbono(%)	Hidrógeno (%)	Relación H/C
A0	0	0.03	0.
A1	3.94	0.316	0.080
A2	4.20	0.307	0.073
A3	6.52	0.364	0.058

En la tabla V.9. se observa que la cantidad de carbono en % en masa es menor en la muestra realizada a 110 bar de presión en condiciones cercanas a las supercríticas mientras las dos muestras realizadas a presión atmosférica la cantidad de carbono es mayor. La muestra A3, muestra del experimento realizado a más alta WHSV a baja presión es la que tiene unos valores más altos de cantidad de carbono. En los tiempos de vida anteriores también se ha visto que el grado de conversión final de este experimento es el más bajo al final, como consecuencia de la mayor desactivación del catalizador. Esta desactivación por lo que vemos en esta tabla está relacionada con la mayor cantidad de carbono producido por la reacción paralela de formación del coque.

La cantidad de hidrógeno que se encuentra en las tres muestras que resultan de los tiempos de vida es muy parecida, solo en la muestra A3 la cantidad es algo superior, posiblemente por una mayor cantidad de coque (carbono) depositada que permite adsorber mucho más hidrógeno ya sea porque está en la estructura química, como porque se encuentre fisi y químicamente adsorbido.

El grado de desactivación de un catalizador también viene reflejado por la relación Hidrógeno/Carbono [107,108] cuanto más baja es ésta, más grafitizado se encuentra el carbón y más dificultosa sería la regeneración del catalizador. Esta relación es más alta para el experimento de la muestra A1 hecha en condiciones cercanas a las supercríticas

V.7.2. Análisis de la acidez por intercambio iónico.

Se midió la acidez de Brönsted de las muestras de los catalizadores usados en los experimentos de tiempo de vida mediante la técnica de intercambio iónico explicada en el apartado IV.3.2. Estos resultados se muestran en la tabla V.9:

Tabla V.10. Análisis de la acidez para las muestras resultantes del tiempo de vida mediante el intercambio iónico de los protones.

Muestra	$\mu\text{moles de H}^+ / \text{g}$
A0	25,1
A1	8,58
A2	1,56
A3	1,17

Los resultados de la tabla V.10 muestran la tendencia al descenso de la acidez de Brönsted desde la muestra A1 a la A3. El resultado de los protones teóricos que tendría que dar una muestra de 0.25gr con una relación Si/Al de 100 sería de 43.16 $\mu\text{moles de H}^+$ por gramo de zeolita. La pérdida de sitios activos de Brönsted se hace evidente entre la muestra en blanco y las muestras del catalizador ZSM-5 que han perdido actividad debido a la coquización. La pérdida de la muestra A1, la que el tiempo de vida ha sido realizado en condiciones cercanas a las supercríticas es inferior a las muestras A2 y A3, resultado de los tiempos de vida a una presión de 2 bar. Esto demuestra que la deposición de coque es particularmente importante sobre los sitios ácidos de Brönsted, pues la caída de los valores es muy significativa.

Cabe destacar que los valores de las muestras A2 y A3 son muy bajos, cosa que coincide con que la actividad prácticamente ha desaparecido tal y como se observa en la anterior figura V.29

V.7.3. Análisis de la porosidad por fisisorción de nitrógeno.

Se analizaron las muestras mediante isothermas de adsorción de N_2 a 77 K. De las isothermas se extrajo mediante el método de Dubinin-Radushkevich (D-R) el total del área superficial de microporo y mediante el mismo método el volumen de poro. Los resultados se muestran en la tabla V.11.

Tabla V.11. Análisis de área superficial de microporo y volumen de microporo utilizando el método DR para las muestras resultantes del tiempo de vida.

Muestra	Area superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)
A0	463,6	0,165
A1	339.8	0,121
A2	249,3	0,086
A3	224.9	0,079

Como se observa en la tabla V.11. la muestra A1 que corresponde al catalizador resultante del tiempo de vida en condiciones cercanas a las supercríticas es la que menos área superficial pierde a pesar de que la cantidad de metanol convertido es mayor que en los dos casos realizados a presión atmosférica. Estos resultados son consistentes con el hecho de que la solubilización del coque es mayor en condiciones cercanas al punto supercrítico que con los catalizadores cuya desactivación se ha producido a la presión de 2 bar. Las muestras A2 y A3 dan valores muy parecidos y coinciden con la desactivación prácticamente total que se observa en los tiempos de vida realizados a la presión de 2 bar.

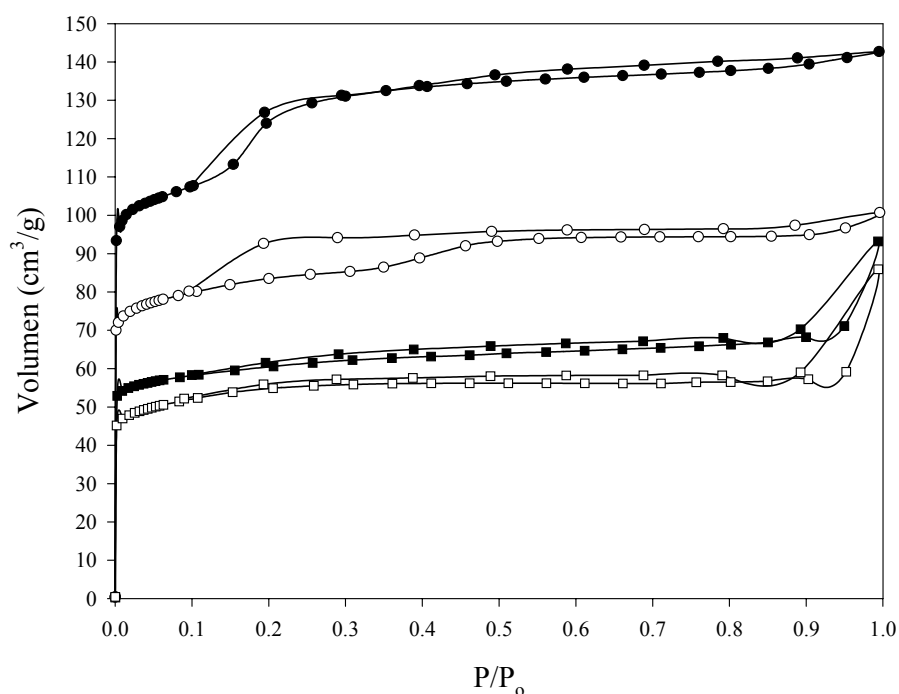


Figura V.37. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de las muestras utilizadas en los experimentos de tiempo de vida. Isotermas de las muestras A0 (-●-), A1 (-○-), A2(-■-) y A3 (-□-).

En las isotermas de adsorción de las cuatro muestras observamos por la forma de la curva que en todos los casos se trata de muestras microporosas de tipo zeolítico, ya que la curva tiene inicialmente una gran pendiente, prácticamente recta y en nuestra figura no es observable excepto como valor inicial, donde se produce la adsorción en los microporos del material, a continuación se observa una adsorción prácticamente nula hasta valores de P/P_0 de 0.8 donde finalmente se produce la condensación másica del nitrógeno.

Los valores iniciales nos dan el volumen de microporo total de la muestra. En nuestro caso este valor es máximo para la muestra blanco (A0), este valor decrece cerca de un 23% en la muestra A1. Este decrecimiento es parecido al observado en el de volumen total de poro de la tabla V.8 (un 27%) y en el valor del área superficial (23%), igualmente ocurre entre la muestra A0 y A2 donde la caída de volumen de microporo (un 53%) es un valor relativamente cercano a la caída del valor del volumen total de poro (un 49%).y en el del área superficial (un 47%). Esto demuestra que prácticamente toda la pérdida de área superficial se produce por un decrecimiento del volumen de microporo y que la pérdida de área superficial o de área de mesoporo es marginal.

En las muestras A0 y A1 se observa un pequeño círculo de histéresis a presiones relativas desde 0.1 a 0.3. Esto indica una pequeña cantidad de mesoporo, o microporo de gran tamaño. Este ciclo de histéresis hace aumentar el área superficial de forma más importante en la muestra A0 (cerca de un 30%) que en la muestra A1 (cerca de un 20%), aunque en el caso de la muestra A1, el rango de presiones donde se produce la histéresis se alarga y el ciclo se hace más prolongado. Este círculo de histéresis puede ser producido por los espacios entre partículas del catalizador, cuando el catalizador se coquiza en una gran extensión, caso de las muestras A2 y A3, este espacio se satura de coque y no aparece el ciclo de histéresis. La diferencia entre los círculos de histéresis de las muestras de catalizador fresco A0 y del catalizador del tiempo de vida en condiciones cercanas a la supercrítica A1, puede ser debido a que la muestra A1 se ha comprimido por efecto de la presión del reactor y ha afectado la textura del catalizador.

De los mismos experimentos se extrajeron la distribución de poro de las muestras mediante el método de Hovarth y Kawazoe (HK) obteniendo las siguientes figuras:

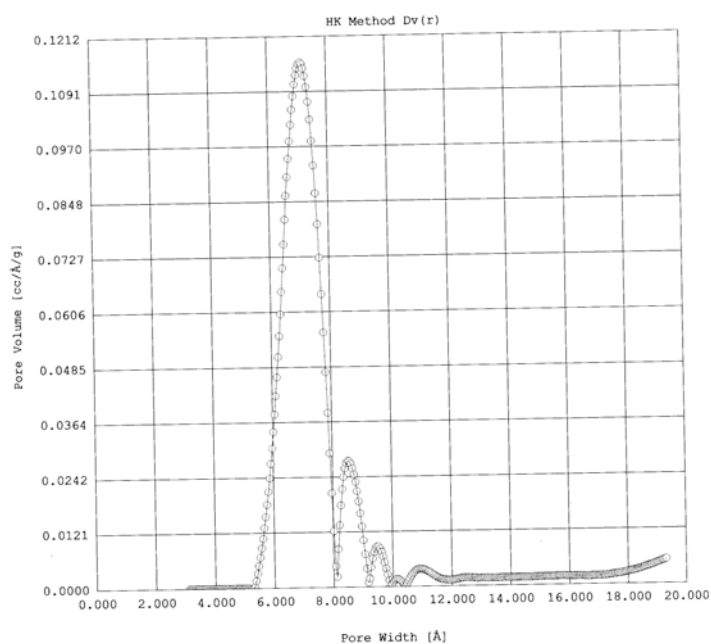


Figura V.38. Distribución del volumen de microporo en función del ancho de poro mediante la ecuación H-K en la muestra A0 (catalizador fresco)

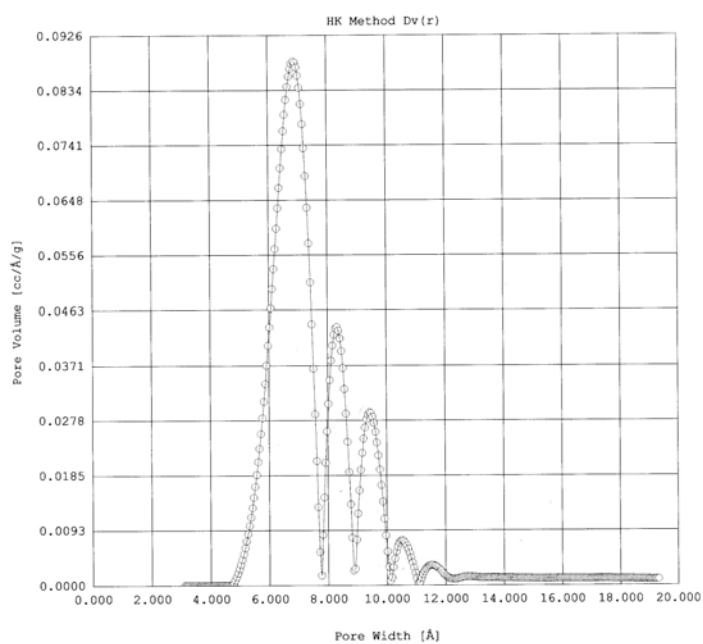


Figura V.39 Distribución del volumen de microporo en función del ancho de poro en la muestra A1 (catalizador usado en el tiempo de vida a 110 bar , WHSV de 5.5 y temperatura superior de reactor de 400°C)

V Resultados y discusión

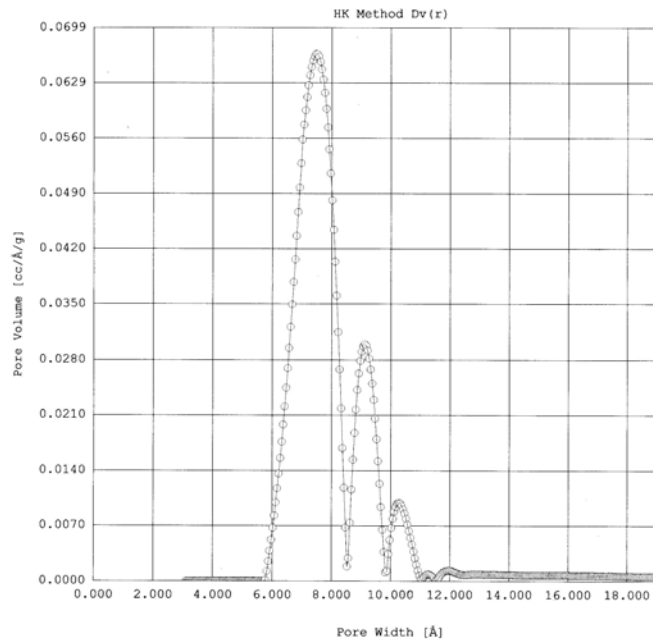


Figura V.40. Distribución del volumen de microporo en función del ancho de poro mediante la ecuación de H-K en la muestra A2 (catalizador usado en el tiempo de vida a presión atmosférica , WHSV de 5.5 y temperatura superior de reactor de 400°C)

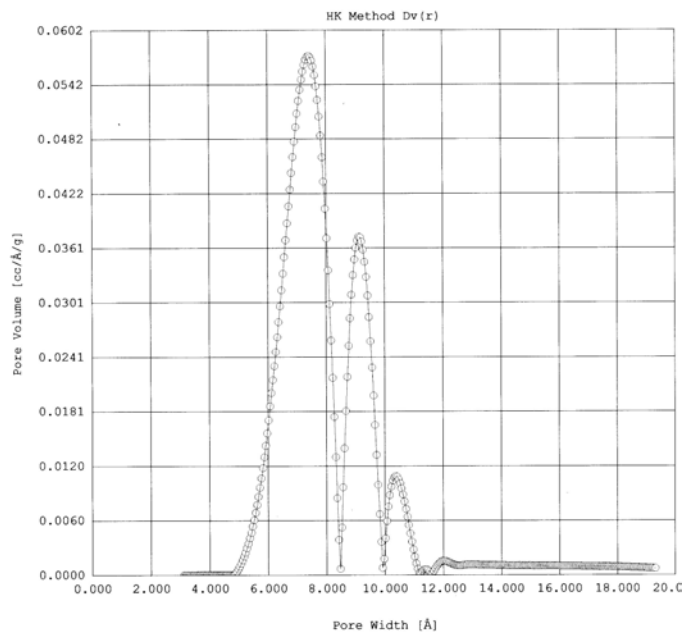


Figura V.41. Distribución del volumen de microporo en función del ancho de poro mediante la ecuación de H-K en la muestra A3 (catalizador usado en el tiempo de vida a presión atmosférica , WHSV de 12.2 y temperatura superior de reactor de 400°C).

En las figuras anteriores (de V.38 hasta V.41) se observa la existencia de 4 picos relacionados con la anchura de la apertura del poro. Existe un pico mayoritario centrado sobre los 7Å y a continuación tres picos minoritarios centrados en 9,10.5 y 12 Å.

El pico mayoritario va decreciendo sobretodo de la muestra A0 a la muestra A1 y posteriormente a la muestra A2 y A3. Los otros picos se mantienen bastante constantes en los valores excepto para la muestra A1, que crecen, estas irregularidades pueden deberse a que las hipótesis del método no sean ciertas para estas muestras.

V.7.4. Conclusiones.

Las conclusiones de este apartado son las siguientes:

- Las cantidades de carbono depositadas sobre los catalizadores de los tiempos de vida, determinadas mediante análisis elemental muestran que ésta es mucho mayor en los catalizadores utilizados en los tiempos de vida a baja presión que los utilizadas en condiciones cercanas a las supercríticas. Demostrando la relación entre grado de desactivación y cantidad de carbono depositado en la superficie del catalizador. Así mismo la relación Hidrógeno/Carbono es mucho menor para la zeolita ZSM-5 cuyo tiempo de vida se ha realizado en condiciones de baja presión que para el mismo catalizador cuyo tiempo de vida se realizó en condiciones cercanas a las supercríticas, demostrando que el coque depositado en las muestras realizadas a baja presión está mucho más envejecido que el de la muestra realizada en condiciones cercanas a las supercríticas.
- El análisis de la acidez de Brønsted mediante el intercambio iónico, muestra que los catalizadores utilizados en condiciones cercanas a las supercríticas pierden menos centros activos que las muestras cuyo tiempo de vida se realizó en condiciones de baja presión.
- Las isothermas de adsorción de nitrógeno de los catalizadores utilizados en los tiempos de vida, muestran un decrecimiento del área superficial y del volumen de poro entre las muestras cuyo tiempo de vida fue realizado en condiciones supercríticas en y las que fueron resultado de un tiempo de vida a bajas presiones.
- Las muestra de catalizador cuyo tiempo de vida fue realizado en condiciones cercanas a las supercríticas, así como la muestra de catalizador fresco presentan un pequeño ciclo de histéresis que no existe en el catalizador cuyo tiempo de vida fue realizado en condiciones de baja presión. Este ciclo de histéresis puede ser

V Resultados y discusión

debido a los espacios entre partículas que no se llenan de coque hasta cuando la desactivación está más avanzada.

- La distribución de tamaños de poro presenta un tamaño de poro mayoritario sobre los 7 Å cuya cantidad disminuye en el caso del catalizador cuyo tiempo de vida se realizó a baja presión en comparación con la muestra cuyo tiempo de vida se realizó a presiones cercanas a las supercríticas.

VI Conclusiones

Las conclusiones que se extraen de este trabajo son las siguientes:

- Los equilibrios modelo considerados de la reacción de metanol a olefinas que incluyen la conversión de metanol a dimetiléter, la formación de los productos primarios metano, eteno y propeno y la ciclación del propeno no se ven significativamente alterados en su grado de conversión por el efecto de trabajar a altas presiones.
- La posible utilización de un disolvente para efectuar la reacción a presiones críticas moderadas se ha considerado, no encontrándose ningún disolvente que reuniera las condiciones experimentales necesarias, básicamente por el hecho de no ser inertes, para su empleo en la reacción de metanol a olefinas.
- Se han obtenido los diagramas de fases teóricos utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson y las reglas de mezclado cuadráticas, de la mezcla de reacción que se produce al tener una alimentación de metanol. Esta mezcla contiene metanol, dimetiléter y agua.
- Se ha encontrado, utilizando la metodología anterior, la evolución de los puntos críticos de la mezcla binaria agua-metanol y de la mezcla agua-metanol-dimetiléter. En el sistema ternario la contribución del dimetiléter en la composición de los puntos críticos es mínima, así la envolvente de composición de los puntos críticos permanece prácticamente sobre el eje metanol-agua, debido al mayor valor de las constantes críticas de estos.
- Se ha establecido una metodología para trabajar con un sistema de reacción en estados cercanos a la fase supercrítica. Estableciendo como fase determinante en la evolución de la reacción la fase de intercambio de un gas inerte por la alimentación de metanol, donde la temperatura ha de estar entre 280 y 320 °C y la velocidad espacial del orden de 10 h⁻¹.
- Se ha encontrado las condiciones donde se pueden minimizar las limitaciones de transferencia de masa y energía en el lecho catalítico, que consistieron en la utilización un lecho catalítico mayor de 0.8 gr para WHSV de 5.5 h⁻¹ y tamaños de *pellet* de 0.12-0.3 mm.
- Se ha encontrado que la energía de activación de la reacción de formación de los hidrocarburos primarios aumenta con la presión de una forma prácticamente lineal,

VI Conclusiones

debido básicamente al efecto de la presión sobre los coeficientes binarios de difusividad másica. Así mismo mediante el factor de efectividad a varias temperaturas y presiones se comprobó que estas limitaciones de la difusión dependen de los valores de la densidad, en consecuencia crecen con el aumento de la presión y decrecen con el aumento de la temperatura.

- -Se ha observado una prolongación del tiempo de vida y una elevada estabilidad de la conversión y la selectividad del catalizador zeolítico ZSM-5 trabajando en condiciones cercanas a la supercrítica en comparación con los tiempos de vida del mismo catalizador en condiciones de misma velocidad espacial y misma temperatura a baja presión (2 bar) y misma isoselectividad y misma temperatura también en condiciones de baja presión.
- Se observó una mayor selectividad a metano en los experimentos realizados a presiones cercanas a las supercríticas, esta mayor conversión a metano puede ser debida a dos factores:
 - Una mayor concentración de metanol en el reactor que puede provocar la transferencia de hidruros del metanol a las especies metiloxonio en superficie del catalizador, formando el metano y compitiendo con la metilación de las mismas especies mediante el dimetiléter de donde saldrían las olefinas primarias.
 - Un posible envejecimiento del catalizador en el transcurso de la etapa de intercambio de un gas inerte en el proceso de inicio de la reacción en el caso del tiempo de vida a presiones cercanas a la supercrítica
- Se ha encontrado que la formación de coque, la pérdida de superficie activa del catalizador, la pérdida de volumen de poro y la pérdida de acidez de los centros de Brønsted en los catalizadores analizados mantiene una relación inversa con la prolongación del tiempo de vida del catalizador.

La conclusión general de este trabajo puede resumirse en la constatación que en condiciones de alta presión cercanas a las supercríticas en la reacción de metanol a hidrocarburos sobre la zeolita ZSM-5 se produce una mayor solubilización de los precursores del coque desactivante, alargando considerablemente el tiempo de vida del catalizador.

VII Bibliografía

- [1] G.J Hutchings and R.Hunter. *Catalysis Today*. **1990**,6, 279-306.
- [2] M. Stöcker. *Microporus and Mesoporus Materials*. **1999**,29, 3-48.
- [3] C.D. Chang and A.J.Silvestri. *Journal of Catalysis*. **1977**, 47, 249-257.
- [4] S.L. Meisel. *Chemtech*. **1988**,1, 32-37.
- [5] S.Yurchak. *Methane Conversion* D. Bibby, C. Chang, R Howe, and S. Yurchak (Editors). Elsevier Science Publishers. Amsterdam **1988**, 251-272.
- [6] S.A. Tabak and S.Yurchak. *Catalysis Today*. **1990**, 6, 307-327.
- [7] C.J. Maiden. *Chemtech*. **1988**, 1, 38-41.
- [8] A.A. Avidan. *Methane Conversion*. D.Bibby, C. Chang, R Howe, and S. Yurchak (Editors). Elsevier Science Publishers. Amsterdam **1988**, 307-323.
- [9] G.F. Froment., W.J.H. Dehertog and A. J. Marchi. *Catalysis* .**1992**, 9, 1-36.
- [10] L. Kubelková, J. Nováková and K. Nedomvá. *Journal of Catalysis*. **1990**, 124 ,441-450.
- [11] P. Salvador and W.Klading. *Journal of. Chemical. Society. Faraday transactions I*. **1977**,71, 1153-1168.
- [12] P.B. Venuto and P.S.Landis. *Advances in.Catalysis*. **1968**, 18, 259-371.
- [13] W.O.Haag, R.M.Lago and P.G. Rodeward. *Journal of Molecular Catalysis*. **1982**, 17, 161-172.
- [14] R.L. Espinoza and W.G. Madersloot. *Journal of Molecular Catalysis*. **1984**, 24, 127-142.
- [15] C.D. Chang and C.T. Chu. *Journal of Catalysis*. **1982**, 74, 203-206.
- [16] G.J. Hutchings, M.V. Hall and R. Hunter. *Journal of Catalysis*. **1986**, 101, 224-232.

- [17] G. Olah, H. Doggweiler and J. Felberg. *Journal of Organic.Chemistry*. **1984**, 49, 2112-2116.
- [18] J. Van den Berg, J. Wolthuizen, J. Van Hooff. *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites*. L.Reed (Editor). London **1980**, 649-666.
- [19] G.A. Olah. *Pure & Applied. Chemistry*. **1981**, 53, 201-204.
- [20] T. Mole. *Methane Conversion*. D.Bibby, C. Chang, R Howe, and S. Yurchak (Editors). Elsevier Science Publishers. Amsterdam **1988**, 145-155.
- [21] T.Mole. *Journal of Catalysis*. **1983**, 84, 423-434.
- [22] G. Olah, H. Doggweiler, J. Felberg, S. Frohlich, Mary Grdina, R. Karpeles, T. Keumi, S. Inaba, W.Ip, K. Lammertsma, G. Salem and D. Tabor. *Journal of American Chemical Society*. **1984**, 106, 2143-2149.
- [23] G. Olah, H. Doggweiler and J. Felberg. *Journal of Organic.Chemistry*. **1984**, 49, 2116-2120.
- [24] P. Rimmelin, H. Tahgavi and J. Sommer. *Journal of Chemical Society Chemical Communications*. **1984**,1210-1211.
- [25] R. Hunter,. And G. Hutchings. *Journal of Chemical Society Chemical Communications*. **1985**, 886-887.
- [26] G.J.Hutchings, F.Gottschalk, M.V Hall and R. Hunter *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions. I*. **1987**, 83, 571-583.
- [27] R. Hunter,. And G. Hutchings. *Journal of Chemical Society. Chemical Communications* **1985**, 1643-1645.
- [28] S.D. Hellring and. C.D.Chang. 21th ACS symposium. Methanol as raw material for fuels and chemicals. **1986**, 252-260.
- [29] A.Forrester, S Wong.and R. Hower. *Journal of Chemical Society. Chemical Communications*. **1986**, 1611-1613.

- [30] A.Forrester, S Wong.and R. Howe. *Journal of American Chemical Society*. **1987**, 109, 5076-5082.
- [31] E.A. Swabb and B. C.Gates. *Industrial Engineering and Chemistry. Fundamentals*. **1972**,11,540-550.
- [32] D.Dass, R. Martin, A. Odell and G. Quinn. *Methane Conversion*. D.Bibby, C. Chang, R Howe, and S. Yurchak (Editors). Elsevier Science Publishers. Amsterdam **1988**,145-155.
- [33] C.S. Lee and M.M.Wu *Journal of Chemical Society. Chemical Communications*. **1985**, 250-251.
- [34] G.A.Olah, G.K. Surya Prakash, R.W. Ellis and J.A. Olah. *Journal of Chemical Society. Chemical Communications*. **1986**, 9-10.
- [35] G.J. Hutchings, L.J. van Rensburg, W.Pickl and R. Hunter. *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions I*. **1988**, 84,1311-1328.
- [36] G.J. Hutchings and R. Hunter. *Journal of Chemical Society Chemical Communications*. **1987**, 377-378.
- [37] J.K.A Clarke, R. Darcy, B.F.Hegarty, E. O'Donoghue, V.Amir-Ebrahimi and J. J. Rooney. *Journal of Chemical Society. Chemical Communications*. **1986**,425-426.
- [38] H.Choukroun, D. Brunel and A.Germain. *Journal of Chemical Society. Chemical Communications*. **1986**, 6-7.
- [39] R. Hunter, G.J. Hutchings and W. Pickl. *Journal of Chemical Society. Chemical Communications*. **1987**, 1369-1371.
- [40] R. Hunter, G.J. Hutchings and W. Pickl. *Journal of Chemical Society. Chemical Communications* **1987**, 843-844.
- [41] Ono and Mori. *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions I*. **1981**, 77, 2209-2221.
- [42] R. Hunter and G.J. Hutchings. *Journal of Chemical Society. Chemical Communications*. **1986**, 1006-1007.
- [43] C.J. Machiels and A.W. Sleight. *Journal of Catalysis*. **1982**, 76, 238-f239

- [44] M. B. Sayed. *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions I.* **1987**, 83,1711-1778.
- [45] D. Farcasiu. *Journal of Catalysis.* **1983**, 82, 252-253.
- [46] T.Y Park and G.F. Froment. *Industry and Engineering Chemical Research.* **2001**,40,4172-4186.
- [47] .Y Park and G.F. Froment. *Industry and Engineering Chemical Research.* **2001**,40,4172-4186.
- [48] I. Dahl and S. Kolboe. *Journal of Catalysis.* **1994**, 149,458-464.
- [49] F.X. Cormerais, G. Perot, F. Chevalier and M.J Guisnet. *Journal of Chemical Research.* **1980**,362-363.
- [50]I.M. Dahl and S. Kolboe. *Catalysis. Letters.* **1993**,20,329-336.
- [51] I. Dahl and S. Kolboe. *Journal of Catalysis.* **1996**, 161,304-309.
- [52] O.Mikkelsen, P. Rooning and S. Kolboe. *Microporus & Mesoporus Materials.* **2000**,40,95-113.
- [53] I. C.D.Chang, S.D. Hellring and J.A. Pearson. *Journal of Catalysis.* **1989**, 115, 282-285.
- [54] J.P. van der Berg, J.P. Wolhuizen, A.D.H. Clague, G.R. Hays, R.Huis and J.H.C. van Hooff. *Journal of Catalysis.* **1983**, 80, 139-154.
- [55] T. Behrsing, T. Mole, P. Smart and R.J. Western. *Journal of Catalysis.* **1986**, 102, 151-169.
- [56] R.F. Howe. *Methane Conversion.* D.Bibby, C. Chang, R Howe, and S. Yurchak (Editors). Elsevier Science Publishers. Amsterdam **1988**,157-175
- [57] E.G. Derouane, J.P. Gilson and B. Nagy. *Zeolites.* **1982**, 2, 42-47.
- [58] M.B. Sayed, R.A. Kydd and R.P. Cooney. *Journal of Catalysis.* **1984**, 88, 137-149.

- [59] M.W. Anderson and J. Klinowski. *Nature*. **1989**, 339, 200-203.
- [60] M.W. Anderson and J. Klinowski. *Journal of American Chemical Society*. **1990**, 112, 10-16.
- [61] F.Salehirad and M.W Anderson. *Journal of Catalysis*. **1996**, 164, 301-314.
- [62] E.J. Munson, A.A.Kheir, N.D. Lazo and J.F. Haw. *Journal of Physical. Chemistry*. **1992**, 96, 7740-7746.
- [63] J. Nováková, L. Kubelková and Z. Dolejšek. *Journal of Catalysis*. **1980**, 108,208-213.
- [64] J. Nováková, L. Kubelková, K.Habersberger and Z. Dolejšek. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*. **1984**, 80, 1457-1465.
- [65] J. Nováková, L. Kubelková and Z. Dolejšek. *Journal of Molecular Catalysis*. **1988**, 45, 365-372.
- [66] M. Jayamurthy and S. Vasudevan. *Catalysis. Letters*. **1996**, 36, 111-114.
- [67] C. Chang, C. Chu and R. Socha. *Journal of Catalysis*. **1984**, 86,289-296.
- [68] N. Chen and W. Reagan. *Journal of Catalysis*. **1979**, 59,123-129.
- [69] C.D. Chang. *Chemical Engineering Science* **1980**, 35,619-622.
- [70] U. Sedran, A. Mahay and H.I. de Lasa. *Chemical Engineering Science*. **1990**, 45 ,1161-1165.
- [71] R.G. Anthony and B.B. Singh *Chemical Engineering Communications*. **1980**, 6 ,215-217.
- [72] R.Mihail, S.Straja, GH. Maria, G.Musca and GR. Pop. *Industrial Chemical Process Description and Developement*. **1983**, 22,532-538.
- [73] R.Mihail, S.Straja, GH. Maria, G.Musca and GR. Pop. *Chemical Engineering Science*. **1983**, 9, 1581-1591.
- [74] G.J.Hutchings, F. Gottschalk and R. Hunter. *Industrial Engineering Chemistry Research*.**1987**, 26, 636-637.

- [75] D.B. Luk'yanov. *Kinetics Catalysis*. **1989**, 30, 216-218.
- [76] E. Falabella and R.J. Correa. Principios de la catálisis por zeolitas Escuela de verano SECAT. **2001**, 102-113.
- [77] A. Lopez Agudo. *Química y industria*. **1976**, 2, 175-182.
- [78] W. Dehertog and G. Froment. *Applied. Catalysis*. **1991**, 71, 153-165.
- [79] K.G. Ione, G.V. Echevskii and G.N. Nosyreva. *Journal of Catalysis*. **1984**, 85, 287-294.
- [80] S.M. Csicsery. *Pure & Applied. Chemistry*. **1986**, 58, 841-856.
- [81] E.G. Derouane, P. Dejjaiève, Z. Gabelica and J.C. Védrine. *Faraday Discussions Chemical Society*. **1981**, 82, 331-344.
- [82] W.O. Haag, R.M. Lago and P.B. Weiz, *Faraday General Discussion*. **1981**, 72, 317-330.
- [83] E.G. Derouane and Z. Gabelica. *Journal of Catalysis*. **1980**, 65, 486-489.
- [84] P. Caesar and R. Morrison. US patent 4083888. **1978**.
- [85] P. Rodeward. US patent 4066714. **1978**.
- [86] C. Chang and C. Chu. European patent application 123449 A1. **1984**.
- [87] L. Juan. *Zeolites*. B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik (Editors). Elsevier Science Publishers. Amsterdam **1985**, 611-622.
- [88] K. Suzuki, Y. Kiyozumi, K. Matsuzaki and S. Shin. *Applied. Catalysis*. **1988**, 42, 35-45.
- [89] G. Cai, G. Chen, Q. Wang, Q. Xin, X. Wang, Z. Wang, X. Li and J. Liang. *Zeolites*. B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik (Editors). Elsevier Science Publishers. Amsterdam **1985**, 319-327.
- [90] S. Butter. US patent 39111041. **1975**.

- [91] J. C. Védrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H Hoser and S. Zhou. *Journal of Catalysis*. **1982**, 73, 147-160.
- [92] W.W. Kaeding and S.A. Butter. *Journal of Catalysis*. **1980**, 61, 155-164.
- [93] H. Vinek, G. Rimplmayr and J.A. Lercher. *Journal of Catalysis*. **1989**, 115, 291-310.
- [94] A. Rahman, G. Lemay, A. Adnot and S. Kaliaguine. *Journal of Catalysis*. **1988**, 112, 453-472.
- [95] S.A. Butter. US patent 3979472. **1976**.
- [96] J. Balkrishanan, B.S. Rao, S.G. Hegde, A.N. Kotasthane, S.B. Kulkarni and P. Ratnaswamy. *Journal of Molecular Catalysis*. **1982**, 17, 261-270.
- [97] P. Rodewald. US patent 4145315. **1979**.
- [98] W.Hölderich, H. Eichhorn, R. Lehnert, L. Marosi, W. Mross, R. Reinke, W. Ruppel, and H. Schimper. *Proceedings 6th International Zeolites conference*. D.H. Olson and A. Bisio Editors. Butterworths Surrey **1984**, 545-549.
- [99] C. Chu, G. Kuehi, R. Lago and C. Chang. *Journal of Catalysis*. **1985**, 93, 451-458.
- [100] M.B.Sayed, A.Auroux and J.C. Védrine. *Journal of Catalysis*. **1989**,116, 1-10.
- [101] J.C.Jansen, E .Biron and H. Van Bekkum. *Innovation in zeolite materials*. P.J. Grobet, W.J. Mortier, E. F. Vansant and G. Schulz-Ekloff (editors). Elsevier Science Publishers. Amsterdam **1987** 133-141.
- [102] T. Inui, D. Medhanavyn, P. Praserthdam, K Fukuda, T. Ukawa, A Sakamoto and A. Miyamoto. *Applied. Catalysis*. **1985**, 18, 311-324.
- [103] D.Prinz and L. Rieckert. *Applied Catalysis*. **1988**, 37, 139-154.
- [104] C. Chang and W. Lang. US patent 4025576. **1977**.
- [105] K.Suzuki, Y.Kiyozumi, K. Matsuzaki and S. Shin. *Applied Catalysis*. **1987**, 35, 401-409.

VII Bibliografía

- [106] D. Bibby, R. Howe and G. McLellan. *Applied Catalysis A General*. **1992**, 93, 1-34.
- [107] M. Guisnet and P. Magnoux. *Applied Catalysis*. **1989**, 54, 1-25.
- [108] M. Forment, J. De Meyer and E. Derouane. *Journal of Catalysis*. **1990**, 124, 391-400.
- [109] T. Behrsing, H. Jaeger and J. Sanders. *Applied Catalysis*. **1989**, 54, 289-302.
- [110] G.D McLellan, R. Howe, L. Parker and D. Bibby. *Journal of Catalysis*. **1986**, 99, 486-491.
- [111] D. Bibby, N. Milestone, J. Patterson and L. Aldrige. *Journal of Catalysis*. **1986**, 97, 493-502.
- [112] P. Dejaivfe, A. Auroux, P.C. Gravelle, J.C. Vedrine, Z. Gabelica E.G. Derouane *Journal of Catalysis*. **1981**, 70, 123-137.
- [113] H. Schulz, W. Böhringer, W. Baumartner, Z. Siwei. *New Developments in Zeolite Science and Technology*. Y. Murakami, A. Jijima, J.W. Ward (Editors). Elsevier Science Publishers. Tokyo **1986**, 819-823.
- [114] B.A. Sexton, A.E. Hughes and D.M. Bibby. *Journal of Catalysis*. **1988**, 109, 126-131.
- [115] G. Chen, J. Liang, Q. Wang, G. Cai, S. Zhao, M. Ying. *New Developments in Zeolite Science and Technology*. Y. Murakami, A. Jijima, J.W. Ward (Editors). Elsevier Science Publishers. Tokyo **1986**, 907-912.
- [116] G. Pop, G. Musca, E. Chirila, R. Boeru, G. Niculae, N. Natu, G. Ignatescu S. Straja. *Chemical Engineering. Science*. **1989**, 44, 49-52.
- [117] A. Baiker. *Chemical. Reviews*. **1999**, 99, 453-473.
- [118] B. Subramanian. *Applied Catalysis A General*. **2001**, 212, 199-213.
- [119] P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan., C.J. Martino and E.E. Brock. *AIChE Journal*. **1995**, 41, 1723-1778.
- [120] H. Tiltcher and H. Hoffman. *Chemical Engineering Science*. **1987**, 42, 959-977.

- [121] G. Manos and H. Hoffmann. *Chemical Engineering Technology*. **1991**, 14, 73-78.
- [122] J.Ke, B.Han, M.W. George, H. Yan and M. Poliakoff. *Journal of American Chemical Society*. **2001**, 123, 3661-3670.
- [123] J.F. Brennecke and C.A. Eckert. *AIChE Journal*. **1989**, 35, 1409-1427.
- [124] D. Bochniak and B. Subramanian. *AIChE Journal*. **1992**, 38(7), 1027-1037.
- [125] H. Tilscher, H.Wolf and J. Schelchshorn. *Angewante Chemie International*. **1981**, 20, 892-895.
- [126] S. Saim and B. Subramanian. *Journal of Catalysis*. **1991**, 131, 445-456.
- [127] M. Clark and B. Subramanian. *Chemical Engineering Science*. **1996**, 51, 2369-2378.
- [128] G. Funamoto, S. Tamura, K. Segawa, K.Wan and M.E. Davis. *Research on Chemical Intermediates*. **1998**, 24, 449-460.
- [129] M. Clark and B. Subramanian. *Industrial Engineering Chemistry. Research*. **1998**, 37, 1243-1250.
- [130] M. Clark and B. Subramanian. *AIChE Journal*. **1999**, 45(7), 1559-1565.
- [131] K. Yokota and K. Fujimoto. *Industrial Engineering Chemistry Research*. **1991**, 30, 95-100.
- [132] D.J. Bochniak and B. Subramanian. *AIChE Journal*. **1998**, 44, 1889-1893.
- [133] L. Fan, K.Yokota and K. Fujimoto. *AIChE Journal*. **1992**, 38, 1639-1642.
- [134] M.G.Suer, Z. Dardas, Y.H. Mer and .W.R. Moser *Journal of Catalysis*. **1996**, 162, 320-326.
- [135] R.C.Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood .*The properties of Gases and Liquids 3th edition* Mc Graw-Hill **1977**. 90-126.
- [136] D.P. Tassios. *Applied chemical engineering thermodynamics*. Springer-Verlag **1993**, 297-307.

- [137] A. Kreglewski. *Journal of Physical Chemistry*. **1969**, 73, 3359-3366.
- [138] A. Kreglewski. *Journal of Physical Chemistry*. **1969**, 73, 608-615.
- [139] M. Argudo, P. Salagre, F. Medina, X. Correig and J.E. Sueiras *Carbon*. **1998**, 36, 1027-1031.
- [140] P.A. Webb and C. Orr. *Analytical methods in fine particle technology* **1997** Micromeritics Instrument corporation. Norcross G.A. U.S.A.
- [141] N.A. Collins and P.G. Debenedetti and S. Sundaresan *AIChE Journal*. **1988**, 34, 1211-1214.
- [142] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler and E. Gomes de Azvedo. *Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria 3th edition* Prentice Hall. PTR **1999**, 671-743.
- [143] S. Ohe. *Vapor-liquid equilibrium data at high Pressure*. Elsevier Science Publishers. Amsterdam **1990**, 226-227.
- .
- [144] Y. Lee, J.A. Hriljac, J.B. Parise and G. Artoli. *Journal of American Chemical Society* **2002**, 123, 12732-12738.
- [145] G.F. Froment and K.B. Bischoff *Chemical reactor analysis and design 2nd edition* Wiley Series in Chemical Engineering. **1990**, 334-357.
- [146] J.J. Suárez, I. Medina and J.L. Bueno. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, 153, 167-212.