

TESIS DE LA UNIVERSIDAD  
DE ZARAGOZA

2023

197

Diego Zapater Bes

# Intensificación de procesos en la obtención de olefinas ligeras a partir de metanol

Director/es

Menéndez Sastre, Miguel  
Soler Herrero, Jaime

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

ISSN 2254-7606



Premsas de la Universidad  
Universidad Zaragoza



© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS EN LA  
OBTENCIÓN DE OLEFINAS LIGERAS A PARTIR DE  
METANOL

Autor

Diego Zapater Bes

Director/es

Menéndez Sastre, Miguel

Soler Herrero, Jaime

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**  
**Escuela de Doctorado**

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2021



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



**Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente**

**Universidad Zaragoza**



Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del  
Medio Ambiente

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón

*Intensificación de procesos en la obtención  
de olefinas ligeras a partir de metanol*

Memoria para optar al grado de Doctor por la  
Universidad de Zaragoza presentada por:

**Diego Zapater Bes**

2021





# Universidad Zaragoza

D. Miguel Menéndez Sastre y D. Jaime Soler Herrero, ambos profesores de la Universidad de Zaragoza, del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

Informan:

Que la presente memoria titulada:

**“Intensificación de procesos en la obtención de olefinas ligeras a partir de metanol”**

se ha realizado bajo su supervisión por Diego Zapater Bes, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza, Marzo de 2021.

Fdo. Dr. Miguel Menéndez Sastre

Fdo. Dr. Jaime Soler Herrero



# AGRADECIMIENTOS

*Hace ya más de diez años que decidí apostar por la Ingeniería Química. Hace ya cinco, que no me bastó con una carrera, sino que creí que un máster era lo que quería. Hace ya tres, la investigación llamó a mi puerta, enseñándome que no hay problemas difíciles, sino soluciones al alcance de aquellos dispuestos a encontrarlas con creatividad, ingenio y determinación. A día de hoy puede parecer que esos diez años son diez días, y lo que comenzó como una vía de asegurar mi futuro se ha convertido en mi pasado y, aún más importante, en mi presente.*

*Aunque me reafirmo en todas las decisiones que he tomado desde entonces, puedo decir con seguridad que los malos ratos, las noches sin dormir y el estrés, que en su día parecían un mundo, ahora han valido la pena, ya que sólo son una parte insignificante de todo lo que esta tesis me ha enseñado.*

*Es por esto, por las experiencias, por las amistades y por cómo he crecido como persona, que quiero dar las gracias.*

*Gracias a Miguel, a Javier y a Jaime. A vosotros os agradezco no sólo lo bien que os habéis portado conmigo, sino todo lo que he podido aprender de vosotros, de vuestra larga trayectoria tanto académica como investigadora, de la pasión que mostráis por resolver problemas y del ingenio del que hacéis uso para ello.*

*Gracias a Andrés, a Patricia, a Javi, a Bianca y a William. Porque lo que ha unido el laboratorio no lo separe ni el tiempo ni la distancia. Cuando empecé en “este mundillo” ya sabía lo increíbles que erais algunos de vosotros, y el tiempo que hemos pasado juntos no ha hecho sino asegurarme cuánta razón tenía. A otros no os conocía de antes, pero me habéis demostrado que hay personas estupendas sin importar de dónde vengan (o dónde vayan), y es por eso que siempre me acordaré de vosotros.*

*Gracias a Sergio, a Andrés (sí, de nuevo), a Adri, a Javi, a Amparo, a Cristina y a Sandra. Porque con vosotros empecé a edificar mi futuro, y habéis sido una parte fundamental en mi vida personal para lograrlo. A todos vosotros tengo mucho más que agradecer, ya lo sabéis, pero seguro que cualquiera de las cosas que pueda decir no hace justicia a cómo me siento. Simplemente, gracias.*

*Gracias a mis amigos de Samper. De vosotros puedo decir muchas cosas (eso sí, todas buenas) pero ya sabéis cómo soy y como somos cuando estamos juntos. Después más de quince años siendo amigos no os voy a contar nada que no sepáis ya. Lo que sí os voy a decir es que agradezco que podamos estar más de un año sin hablar o vernos y en cinco minutos juntos todo sea como siempre ha sido, increíble. Sé que no es justo que no os agradezca a cada uno de vosotros personalmente, pero sois muchísimos y os prometo que, en cuanto volvamos a vernos, os daré un fuerte abrazo a cada uno por ser como sois.*

*Gracias a Antonio, mi padre. No sólo por darme en la vida todas las oportunidades que he tenido, sino por legarme, orgulloso, el apodo familiar, Majano. Gracias a ti me interesé por la ingeniería, después de todo ¿qué niño no querría seguir los pasos de su héroe? Te quiero, papá.*

*Gracias a Montse, mi madre. La persona más importante de mi vida, ahora y siempre. Me has cuidado desde que era un retaco y no podía ni ponerme en pie. Me has dado todo sin pedir nada a cambio, amor incondicional, amor que nunca podré pagarte. Te quiero, mamá.*

*Gracias David, mi hermano. Tú has sido quien me ha enseñado que nunca hay que dejar de luchar, ya que no hay absolutamente nada en esta vida que pueda arrebatarte tu sonrisa y tus ganas de seguir adelante. Ojalá algún día pueda ser la mitad de valiente que has sido tú. Te quiero, tato.*

*A todos vosotros, GRACIAS.*

# ÍNDICE DE CONTENIDO

---

<i>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</i> .....	1
1. El proceso metanol a hidrocarburos (MTH).....	1
1.1. Metanol a gasolina (MTG).....	1
1.2. Metanol a olefinas (MTO).....	2
1.2.1. Desarrollo.....	2
1.2.2. Tecnologías comerciales.....	3
2. Catalizador .....	5
2.1. Catalizadores basados en ZSM-5.....	5
2.2. Catalizadores basados en SAPO-34 .....	6
2.2.1. Obtención por síntesis directa.....	7
2.2.2. Modificaciones del catalizador .....	8
3. Tecnologías de reactor.....	8
3.1. Reactores convencionales.....	9
3.1.1. Reactor de lecho fijo.....	9
3.1.2. Reactor de lecho fluidizado .....	9
3.1.3. Reactor de lecho circulante.....	10
3.1.4. Reactor de transporte neumático y lecho móvil descendente.....	11
3.2. Reactores no convencionales.....	11
3.2.1. Reactor <i>slurry</i> .....	12
3.2.2. Microrreactores .....	12

3.2.3. Reactor de pulsos .....	13
3.2.4. Reactor de lecho fluidizado de doble zona.....	13
4. Mecanismos de reacción y desactivación .....	14
4.1. Mecanismos de reacción.....	15
4.1.1. Deshidratación de metanol .....	15
4.1.2. Formación del primer enlace C – C.....	15
4.1.3. Rutas de producción de olefinas ligeras .....	16
4.2. Desactivación del catalizador .....	19
4.2.1. Mecanismo general de desactivación.....	19
4.2.2. Relación estructura - desactivación.....	20
4.2.3. Relación acidez – desactivación.....	20
4.2.4. Relación temperatura - desactivación .....	21
5. Objetivos y planteamiento de esta tesis .....	21
5.1. Objetivo principal .....	21
5.2. Objetivos específicos .....	22
5.2.1. Reactor de lecho fluidizado convencional .....	22
5.2.2. Reactor de lecho fijo.....	22
5.2.3. Reactor de lecho fluidizado de dos zonas.....	22
5.3. Estructura de la tesis .....	23
<b><i>CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.....</i></b>	<b>25</b>
1. El catalizador zeolítico.....	25
1.1. Materiales que componen el catalizador .....	25
1.1.1. Zeolita SAPO-34 .....	25

1.1.2. Aglomerantes.....	26
1.1.3. Óxidos .....	26
1.2. Preparación del catalizador .....	26
1.2.1. Proceso de aglomeración .....	26
1.2.2. Ensayos de erosión .....	28
2. Instalaciones experimentales para la reacción .....	29
2.1. Ensayos en reactor de lecho fluidizado .....	29
2.1.1. Descripción del sistema experimental .....	30
2.1.2. Reactor en configuración de lecho fluidizado .....	34
2.1.3. Descripción de la metodología experimental .....	34
2.1.4. Condiciones experimentales.....	37
2.2. Ensayos en reactor de lecho fijo.....	38
2.2.1. Descripción del sistema experimental .....	38
2.2.2. Reactor en configuración de lecho fijo .....	41
2.2.3. Descripción de la metodología experimental .....	42
2.2.4. Condiciones experimentales.....	43
2.3. Ensayos en reactor de lecho fluidizado de dos zonas .....	44
2.3.1. Descripción del sistema experimental .....	44
2.3.2. Reactor en configuración de lecho fluidizado de dos zonas.....	45
2.3.3. Descripción de la metodología experimental .....	47
2.3.4. Condiciones experimentales.....	48
3. Métodos de caracterización del catalizador .....	51
3.1. Tamaño de partícula: Tamizado del catalizador.....	52

3.2. Morfología y composición superficial: Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo.....	52
3.3. Ensayos de fluidización.....	53
3.4. Superficie y estructura porosa: Adsorción de CO <sub>2</sub> y porosimetría de mercurio.....	54
3.5. Composición química: Fluorescencia de rayos X.....	55
3.6. Cuantificación de carbono: Termogravimetría.....	55
3.7. Centros ácidos: Desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada.....	56
<b><i>CAPÍTULO 3: REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO – ESTUDIO DE VARIABLES..63</i></b>	
1. Caracterización inicial del catalizador .....	63
1.1. Resultados de aglomeración .....	63
1.1.1. Selección de aglomerante y óxido .....	63
1.1.2. Ensayos de resistencia mecánica y erosión .....	65
1.2. Caracterización de propiedades físico-químicas .....	65
1.2.1. Comportamiento fluidodinámico .....	65
1.2.2. Estructura porosa .....	66
1.2.3. Morfología y composición .....	69
1.2.4. Propiedades ácidas .....	72
2. Estudio del efecto de variables de operación .....	74
2.1. Efecto de la temperatura .....	74
2.2. Efecto de la dilución con nitrógeno.....	78
2.3. Efecto de la dilución con vapor de agua.....	81
3. Conclusiones obtenidas de los ensayos en reactor de lecho fluidizado..	84

## ***CAPÍTULO 4: REACTOR DE LECHO FIJO – ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN..87***

1. Evolución macroscópica del perfil de desactivación.....	87
2. Evolución de la estructura porosa.....	90
3. Evolución de las especies contenidas en el catalizador .....	91
3.1. Especies volátiles.....	92
3.2. Especies no volátiles.....	94
4. Evolución de las propiedades ácidas.....	95
4.1. Centros ácidos débiles.....	96
4.2. Centros ácidos fuertes.....	97
4.3. Contribución de la quimisorción .....	99
5. Conclusiones obtenidas de los ensayos en reactor de lecho fijo.....	100

## ***CAPÍTULO 5: REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS – ESTRATEGIAS PARA COMBATIR LA DESACTIVACIÓN..... 103***

1. Estudio de la formación y combustión de coque.....	103
1.1. Formación y combustión de coque en lecho fluidizado convencional .....	103
1.2. Estudio de la conversión de oxígeno en la zona de regeneración ..	107
1.3. Comparación entre <i>CFBR</i> y <i>TZFBR</i> .....	109
2. Reactor de lecho fluidizado de dos zonas: Ensayos sin coalimentación de agua.....	110
2.1. Efecto de temperatura y caudal de oxígeno .....	111
2.2. Comparación entre el <i>CFBR</i> y el <i>TZFBR</i> .....	116
3. Reactor de lecho fluidizado de dos zonas: Ensayos con coalimentación de agua.....	123

3.1. Efecto de la temperatura .....	123
3.2. Efecto del caudal de oxígeno en la zona de regeneración .....	133
3.3. Comparación entre el <i>CFBR</i> y el <i>TZFBR</i> .....	139
4. Efecto de la coalimentación de agua en el reactor de lecho fluidizado dos zonas .....	144
5. Conclusiones obtenidas de los ensayos en reactor de lecho fluidizado de dos zonas.....	146
<b><i>CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA.....</i></b>	<b>149</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1. Estructura tridimensional de la zeolita SAPO-34.....	7
Figura 2. Representación esquemática del mecanismo de doble ciclo. Adaptada de [173]. .....	18
Figura 3. Representación esquemática del montaje experimental para los ensayos en configuración de reactor de lecho fluidizado (adaptada de A. Sanz-Martínez y cols.).....	30
Figura 4. Curva de calibración completa (0 - 100% en peso de MeOH) para el análisis de productos líquidos en el GCMS. ....	33
Figura 5. Esquema de reactor en configuración de lecho fluidizado. ....	34
Figura 6. Representación esquemática del montaje experimental para los ensayos en reactor de lecho fijo.....	39
Figura 7. Esquema del reactor en configuración de lecho fijo.....	41
Figura 8. Perfil de temperatura por calentamiento del horno en el reactor de lecho fijo (consigna: 500 °C, z = 6 cm). ....	42
Figura 9. Representación esquemática del montaje experimental para los ensayos en reactor de lecho fluidizado de dos zonas. ....	45
Figura 10. Esquema de reactor en configuración de lecho fluidizado de dos zonas.....	46
Figura 11. Método aplicado en los análisis de termogravimetría (caudal de gas total de 100 cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ).....	56
Figura 12. Representación esquemática del montaje experimental para los ensayos de adsorción – desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada. ....	57

Figura 13. Señal de $\text{NH}_2^-$ frente a tiempo en las etapas de adsorción, estabilización y desorción de amoníaco. ....	58
Figura 14. Señal de $\text{NH}_2^-$ frente a tiempo y obtención de las áreas en las etapas de adsorción y estabilización. ....	59
Figura 15. Señal de $\text{NH}_2^-$ y rampa de temperatura frente a tiempo en la etapa de desorción de amoníaco. ....	60
Figura 16. Señal de $\text{NH}_2^-$ frente a la temperatura. Representación de la deconvolución de picos en la desorción de amoníaco. ....	61
Figura 17. Caída de presión vs velocidad del gas para el catalizador aglomerado (izquierda) y tras el ensayo de erosión (derecha). ....	66
Figura 18. Distribución de tamaño de poro para el catalizador aglomerado por adsorción de $\text{CO}_2$ . ....	68
Figura 19. Distribución de tamaño de poro para el catalizador aglomerado y sus componentes por porosimetría de mercurio. ....	69
Figura 20. Imágenes por SEM del catalizador aglomerado (A, B y C) y tras el ensayo de erosión (D). ....	70
Figura 21. Intensidad de la señal de $\text{NH}_2^-$ vs temperatura en el análisis por TPD de $\text{NH}_3$ para el catalizador y sus componentes. ....	73
Figura 22. Distribución inicial de productos vs temperatura (TOS = 3 min, MeOH: $\text{N}_2$ = 2:1). ....	75
Figura 23. Evolución de rendimiento vs temperatura (MeOH: $\text{N}_2$ = 2:1). ....	76
Figura 24. Evolución de conversión y rendimiento a coque vs temperatura (MeOH: $\text{N}_2$ = 2:1). ....	77
Figura 25. Distribución inicial de productos vs ratio MeOH: $\text{N}_2$ en la alimentación (TOS = 3 min, 500 °C). ....	78

Figura 26. Evolución de rendimiento vs ratio MeOH: N <sub>2</sub> (a 500 °C).....	79
Figura 27. Evolución de conversión y rendimiento a coque vs ratio MeOH: N <sub>2</sub> (a 500 °C). .....	80
Figura 28. Distribución inicial de productos vs ratio MeOH: H <sub>2</sub> O en la alimentación (TOS = 3 min, 500 °C). .....	81
Figura 29. Evolución de rendimiento con el tiempo de operación en función de la ratio MeOH: H <sub>2</sub> O (a 500 °C). .....	82
Figura 30. Evolución de conversión y rendimiento a coque con el tiempo de operación en función de la ratio MeOH: H <sub>2</sub> O (a 500 °C). .....	83
Figura 31. Evolución macroscópica del lecho catalítico tras (A) 100 s, (B) 200 s, (C) 300 s, (D) 600 s, (E) 900 s, (F) 3600 s. ....	88
Figura 32. Posición (A) y velocidad (B) del perfil de desactivación en el lecho catalítico vs time on stream (como posición y masa de catalizador). .....	89
Figura 33. Evolución del volumen de microporos vs time on stream. ....	90
Figura 34. Evolución de las especies volátiles vs time on stream. ....	92
Figura 35. Formación de grupos metoxilo por reacción de metanol (A) o dimetil éter (B). Adaptada de [208]. ....	93
Figura 36. Mecanismos de propagación y desorción de productos. Adaptada de [208].....	93
Figura 37. Evolución de las especies no volátiles vs time on stream. ....	94
Figura 38. Evolución de la concentración de los centros ácidos débiles vs time on stream.....	96
Figura 39. Evolución de la concentración de los centros ácidos fuertes vs time on stream.....	98

Figura 40. Evolución de la contribución de la quimisorción vs time on stream.....	99
Figura 41. Velocidades de formación y combustión de coque en función del tiempo de adición de metanol y del porcentaje de oxígeno alimentado (configuración de lecho fluidizado convencional). ....	104
Figura 42. Velocidades de formación y combustión de coque en función de la concentración de coque y del porcentaje de oxígeno alimentado (configuración de lecho fluidizado convencional). ....	107
Figura 43. Conversión de oxígeno en la zona de regeneración (partiendo de un catalizador desactivado). ....	108
Figura 44. Velocidad neta de formación de coque en función del tiempo de alimentación de metanol y del tipo de reactor utilizado.....	110
Figura 45. Evolución de la conversión y el rendimiento a olefinas en función del tiempo, de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el reactor de dos zonas. ....	111
Figura 46. Evolución del rendimiento a CH <sub>4</sub> y CO en función del tiempo, de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el reactor de dos zonas.....	113
Figura 47. Evolución del rendimiento a CO <sub>2</sub> y coque en función del tiempo, de la temperatura y del caudal de oxígeno en el reactor de dos zonas....	115
Figura 48. Distribución inicial de productos en función del tipo de reactor utilizado (TOS = 3 min).....	116
Figura 49. Evolución de la conversión y el rendimiento a olefinas en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado. ....	118
Figura 50. Evolución del rendimiento a propileno y etileno en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado. ....	119

Figura 51. Evolución del rendimiento a CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> y coque en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado. ....	121
Figura 52. Evolución de la conversión en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua. ....	124
Figura 53. Evolución del rendimiento a olefinas en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua. ....	125
Figura 54. Evolución del rendimiento a propileno en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua. ....	127
Figura 55. Evolución del rendimiento a etileno en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua. ....	128
Figura 56. Cruce entre los rendimientos a etileno y propileno en función de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua. ....	129
Figura 57. Evolución del rendimiento a CH <sub>4</sub> (A) y CO (B) en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.....	130
Figura 58. Evolución del rendimiento a CO <sub>2</sub> (A) y a coque (B) en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.....	132
Figura 59. Evolución de la conversión en función del tiempo, de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.....	134
Figura 60. Evolución del rendimiento a olefinas en función del tiempo, de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.....	135

Figura 61. Evolución del rendimiento a propileno (A) y a etileno (B) en función del tiempo, de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.....	136
Figura 62. Evolución del rendimiento a CH <sub>4</sub> (A) y CO (B) en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.....	137
Figura 63. Evolución del rendimiento a CO <sub>2</sub> (A) y coque (B) en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.....	138
Figura 64. Distribución inicial de productos en función del tipo de reactor utilizado (TOS = 3 min). Ensayos con coalimentación de agua.....	139
Figura 65. Evolución de la conversión y el rendimiento a olefinas en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado. Ensayos con coalimentación de agua.....	140
Figura 66. Evolución del rendimiento a propileno y etileno en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado. Ensayos con coalimentación de agua.....	142
Figura 67. Evolución del rendimiento a CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> y coque en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado. Ensayos con coalimentación de agua.....	143
Figura 68. Distribución inicial de productos en función de la presencia o no (ratio MeOH: H <sub>2</sub> O) de agua en la alimentación (TOS = 3 min). ....	144
Figura 69. Evolución del rendimiento a olefinas en función del tiempo y de la presencia de agua o no en la alimentación. ....	145

# ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1. Composición de los catalizadores preparados. ....	28
Tabla 2. Resumen de ensayos con reactor de lecho fluidizado. ....	38
Tabla 3. Resumen de ensayos con reactor de lecho fijo. ....	44
Tabla 4. Resumen de ensayos para el estudio de formación y combustión de coque con reactor de lecho fluidizado convencional. ....	49
Tabla 5. Resumen de ensayos para el estudio de variables con reactor de lecho fluidizado de dos zonas. ....	51
Tabla 6. Identificación y cuantificación de los centros ácidos. ....	61
Tabla 7. Fracción de catalizador obtenida en el intervalo de tamaño de partícula deseado tras el proceso de aglomeración. ....	64
Tabla 8. Distribución de tamaño de partícula del catalizador antes y después del ensayo de erosión. ....	65
Tabla 9. Área superficial y estructura porosa de las muestras. ....	67
Tabla 10. Composición superficial elemental de las muestras por FESEM (valores expresados en porcentaje en peso). ....	71
Tabla 11. Composición elemental del catalizador aglomerado obtenida por XRF (valores expresados en porcentaje en peso). ....	72
Tabla 12. Concentración de centros ácidos del catalizador aglomerado y sus componentes por TPD de NH <sub>3</sub> . ....	74
Tabla 13. Conversión y rendimiento a CH <sub>4</sub> , CO, DME y MeOH vs temperatura para un catalizador totalmente desactivado (TOS > 120 min) y un inerte (SiC). ....	77



# RESUMEN

Las olefinas ligeras, especialmente el etileno y el propileno, son las materias primas de las que se obtienen productos de alto valor añadido como plásticos, disolventes y otros compuestos químicos. Tradicionalmente estas olefinas se obtienen a partir de petróleo e hidrocarburos gaseosos licuados, pero existen otras tecnologías basadas en diferentes materias primas. Una de éstas se basa en la transformación del metanol con catalizadores zeolíticos, lo que se conoce como *proceso metanol a olefinas (MTO)*. La principal desventaja de este proceso es que el catalizador empleado, la zeolita SAPO-34, es susceptible a la desactivación, por lo que se requiere de sucesivas etapas de reacción – regeneración para que el proceso sea viable.

En la presente tesis se ha llevado a cabo un estudio del proceso *MTO* mediante el uso de un catalizador preparado a partir de la zeolita SAPO-34, aglomerada con una arcilla y un óxido metálico. Dicho catalizador se ha probado en diferentes configuraciones de reactor: lecho fijo, lecho fluidizado y lecho fluidizado de dos zonas. En *lecho fijo* se ha estudiado la desactivación del catalizador, cómo sucede y cuál ha sido la evolución de las propiedades del mismo durante ésta. En *lecho fluidizado* se han estudiado las condiciones de operación (temperatura y presión parcial de metanol en la alimentación). Por último, se ha utilizado el *lecho fluidizado de dos zonas* para contrarrestar la desactivación que sufre el catalizador, lo cual se ha hecho mediante un estudio de las variables más relevantes en éste y del efecto de la coalimentación de agua.

En resumen, durante esta tesis se ha aplicado la intensificación de procesos a la transformación de metanol en olefinas y se ha comprobado que, mediante el uso del reactor de lecho fluidizado de dos zonas, es posible reducir en gran medida la desactivación del catalizador preparado.



# *Capítulo 1*

## INTRODUCCIÓN



# CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se realiza la presentación del proceso *Metanol a Olefinas* (MTO por sus siglas en inglés). En él se aborda su descubrimiento, una descripción de su evolución en los últimos años y el fundamento del mismo.

## 1. El proceso metanol a hidrocarburos (MTH)

Los procesos *Metanol a Hidrocarburos* (MTH por sus siglas en inglés) consisten en la transformación de la molécula de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) en una amplia variedad de hidrocarburos, desde olefinas ligeras (etileno y propileno) y parafinas hasta aromáticos de elevado peso molecular (como el pireno). Existen dos variantes en función de los productos que se desee obtener: El proceso *Metanol a Gasolinas* (MTG), si el objetivo es la obtención de hidrocarburos en el rango  $\text{C}_4 - \text{C}_{11}$ , y el proceso *Metanol a Olefinas* (MTO), si el objetivo es obtener etileno, propileno y butenos.

Aunque ambos procesos son de especial interés, en esta tesis el primero de ellos no se explica en profundidad, sino que se hace alusión a él por considerarse la base del descubrimiento y desarrollo del segundo, el proceso MTO, que sí es objeto de este trabajo.

### 1.1. Metanol a gasolina (MTG)

El proceso MTG surge a raíz del descubrimiento realizado por investigadores de *Mobil* en 1977 [1], en el que el metanol y el dimetil éter (DME) se transforman en hidrocarburos en el rango de las gasolinas a través de la acción de la zeolita ZSM-5. Se ha demostrado que el mecanismo general en el que se basa dicho proceso consiste en una primera deshidratación del metanol (sobre la zeolita ZSM-5) para dar un equilibrio metanol/ DME /agua, que consecuentemente (y apoyado en el carácter

autocatalítico de la reacción) se transforma en una mezcla de olefinas, alifáticos y aromáticos (hasta C<sub>11</sub>) [1–4].

El proceso *MTG* resulta atractivo comercialmente porque se producen hidrocarburos en un concreto rango de composición, se obtiene elevada conversión de metanol y alta selectividad a isoparafinas y aromáticos de elevado octanaje y la velocidad de desactivación de la zeolita ZSM-5 es baja.

## 1.2. Metanol a olefinas (MTO)

Durante el desarrollo del proceso *MTG*, investigadores de *Mobil* descubrieron que una interrupción de la reacción, a través del control de las variables de operación, ocasionaba que se obtuvieran olefinas en lugar de gasolina como productos principales, lo que se conoce hoy en día como proceso *MTO*.

### 1.2.1. Desarrollo

En las primeras etapas de desarrollo del proceso MTO, éste se llevaba a cabo mayoritariamente con la zeolita ZSM-5 y en configuración de lecho fijo [5–8]. En 1984, investigadores de *Union Carbide* presentaron otra zeolita con la cual se obtenía mayor control en la distribución de productos olefínicos, la SAPO-34 [9,10]. El descubrimiento de los silicoaluminofosfatos, y en concreto de la SAPO-34, supuso un avance tecnológico notable, debido a que su geometría y tamaño de poro le confieren una selectividad de forma que favorece, en mayor medida, la formación de olefinas en el rango C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>, comparada con la ZSM-5. Debido al menor tamaño de poro de la SAPO-34 (en torno a 3,4 Å), la difusión de hidrocarburos pesados y ramificados se ve limitada, lo que aumenta el rendimiento a olefinas ligeras. Además, la SAPO-34 posee mayor acidez que la ZSM-5, lo que reduce las reacciones de transferencia de hidrógeno y por tanto disminuye el rendimiento a parafinas. Sin embargo, esto también

presenta una desventaja, ya que debido a las limitaciones difusionales en el interior de la SAPO-34, ésta también es más susceptible a la desactivación que la ZSM-5.

### 1.2.2. Tecnologías comerciales

El proceso *MTO* ha sido implementado con éxito en la industria durante varios años. Actualmente, las cuatro tecnologías de mayor importancia son (i) D-MTO/ D-MTO-II, (ii) S-MTO, (iii) MTO por UOP/ Norsk Hydro y (iv) MTP por Lurgi [11–13].

#### ***D-MTO y D-MTO-II***

En mayo de 2010, el *Dalian Institute of Chemical Physics (DICP)*, en China, licenció la primera planta comercial *DMTO* (dimetil éter o metanol a olefinas), con una capacidad de producción de 0,6 Mt/ año de polietileno y polipropileno. La instalación se compone de un reactor, un regenerador, una unidad de separación para etileno ( $C_2$ ) y propileno ( $C_3$ ) y para hidrocarburos de mayor peso ( $C_{4+}$ ), así como de otros equipos periféricos. El reactor es un lecho fluidizado con un diámetro de 11 m y una altura de lecho de 3 m, que opera a 400 – 500 °C y a 1 – 3 atm. En éste se logran conversiones de metanol cercanas al 100 % y selectividades del 80 %, con una ratio de consumo de 2,96 toneladas de metanol por tonelada de olefinas. En términos de producción, entre 2010 y 2015 la instalación produjo 2,1 millones de toneladas de olefinas [12].

Tras la implementación de la primera unidad, el *DICP* desarrolló una segunda tecnología (*DMTO-II*) que, aunque muy similar a la primera, incluye un reactor adicional de craqueo en el que los  $C_{4+}$  se transforman en etileno y propileno, aumentando así el rendimiento global del proceso. La principal ventaja de esta segunda unidad es que tanto en el reactor principal como en el reactor de craqueo se utiliza el mismo catalizador, por lo que ambos pueden compartir unidad de regeneración. Mediante esta tecnología, la

selectividad a olefinas aumenta hasta el 85,7 % para una recirculación del 60 % de C<sub>4+</sub>, así como se reduce la ratio de consumo hasta las 2,67 toneladas de metanol por tonelada de olefinas. Esta nueva tecnología se licenció por primera vez en 2014, para una primera planta de 0,67 Mt/ año [12,13].

***S-MTO***

Esta tecnología, propiedad de *Sinopec*, es similar a la descrita anteriormente, pero con la diferencia de que utiliza como catalizador una versión modificada de SAPO-34. Mediante éste, es posible modificar la ratio de rendimientos etileno/ propileno desde 0,6 a 1,3. La capacidad de las instalaciones en las que se aplica esta tecnología es de 0,2 Mt/ año, y la operación se lleva a cabo entre 400 y 550 °C y entre 1 y 5 atm de presión [13].

***MTO de UOP/ Norsk Hydro***

En el proceso de UOP/ Norsk Hydro, el metanol se vaporiza antes de entrar al reactor, el cual opera entre 400 y 550 °C y a una presión entre 1 y 5 atm. En el reactor se alcanzan conversiones próximas al 100 % con selectividades a olefinas ligeras del 85 %. A la salida del reactor, el efluente se enfría y se separa el agua producida en reacción de la corriente gaseosa, la cual se alimenta a una unidad de recuperación que separa etileno y propileno de olefinas más pesadas (C<sub>4</sub> – C<sub>6</sub>). Éstas se envían a un reactor de craqueo donde se transforman en propileno o butadieno. Mientras el primero se recircula, el segundo se usa como combustible para éste u otros procesos. La capacidad de estas instalaciones varía desde 0,2 hasta 0,8 Mt/ año [8,13–16].

***MTP de Lurgi***

En el proceso de Lurgi, el metanol se precalienta a 260 °C antes de alimentarlo al reactor de deshidratación. En éste, en presencia de un catalizador ácido, 75 % del mismo se convierte en DME y agua. La mezcla se

calienta hasta 470 °C y se alimenta a una serie de tres reactores *MTP* (metanol a propileno), donde se convierte en propileno más del 99 % del mismo. La capacidad de las instalaciones en las que se aplica esta tecnología es de 0,5 Mt/ año [8,13].

## 2. Catalizador

En este apartado se presentan los catalizadores típicos para el proceso MTO. De ellos, en el presente trabajo se utiliza el catalizador basado en SAPO-34, por lo que será en el que más se profundice.

Entre los catalizadores más utilizados para proceso MTO, se encuentran las zeolitas ZSM-5 y SAPO-34 [17–19].

### 2.1. Catalizadores basados en ZSM-5

La zeolita ZSM-5 es un aluminosilicato con estructura MFI y poros de tamaño medio de 5,1 – 5,6 Å, los cuales permiten la formación y obtención de hidrocarburos en el rango C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub>. De forma general, posee elevada selectividad a propileno y butileno, pero menor rendimiento a olefinas ligeras, comparada con la SAPO-34 [17].

La obtención de olefinas a partir de metanol con la zeolita ZSM-5 ha sido objeto de amplio estudio a lo largo de los años. Inicialmente, investigadores de *Mobil* estudiaron el proceso MTO con esta zeolita [1], aunque ha sido tras años de investigación por varios autores que se ha observado que, de forma general, es posible aumentar la conversión de metanol y la selectividad a olefinas ligeras al disminuir el tiempo de contacto, la temperatura y la presión parcial de metanol [17]. Chang y Chu [20] estudiaron la reacción MTO y su cinética sobre la zeolita ZSM-5, mostrando que para bajos tiempos espaciales se alcanza el equilibrio termodinámico entre metanol y DME, y al aumentar el tiempo espacial la distribución de

olefinas se encuentra dominada por la cinética, debido al carácter autocatalítico de la reacción y a la adsorción competitiva del agua.

El grupo de Bilbao [21–28] modeló las cinéticas de formación de olefinas y desactivación en el proceso MTO con ZSM-5, lo que ha resultado en una caracterización razonablemente precisa de la desactivación tanto en función del tiempo como de la regeneración del catalizador. Por último, y con el objetivo de aumentar la selectividad a olefinas ligeras, varios autores realizaron modificaciones al catalizador al introducir diferentes compuestos en la estructura del mismo (Ga, Cr, V, Ni, P, Ca o Na, entre otros), lo que llevó a la obtención de una gran variedad de catalizadores con diferente conversión, selectividad y velocidad de desactivación [17,29–32].

## 2.2. Catalizadores basados en SAPO-34

Aunque el proceso MTO surgió inicialmente con ZSM-5, la zeolita SAPO-34 se presenta como el mejor catalizador en cuanto a la obtención de olefinas  $C_2 - C_3$ .

A diferencia de la anterior, la SAPO-34 posee una estructura tipo CHA (Figura 1), formada por poros estrechos (anillos de 8 miembros) con un diámetro de 3,7 Å (similar al de las moléculas de etileno y propileno), lo que le confiere la capacidad de tamizar las moléculas producidas a través de la transformación del metanol. Su estructura también está formada por celdas de mayor tamaño (anillos de 12 miembros), donde se pueden formar moléculas de hidrocarburos grandes, pero no pueden difundir, lo que hace que la distribución de productos obtenidos sea en el rango  $C_1 - C_5$ . Debido a esto, dichos hidrocarburos de mayor tamaño quedan atrapados en las celdas de la zeolita, acumulándose y causando una desactivación más rápida que la que experimenta la zeolita ZSM-5 [33–39].

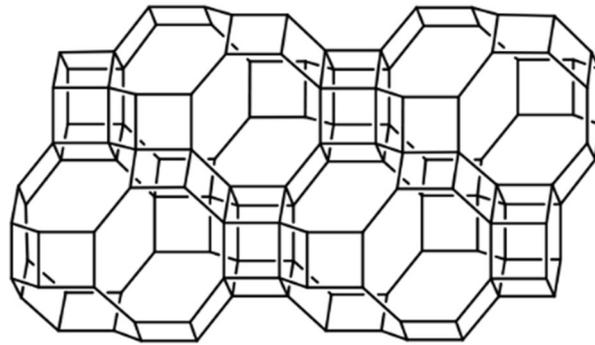


Figura 1. Estructura tridimensional de la zeolita SAPO-34.

Además de su estructura, la zeolita SAPO-34 posee unas propiedades ácidas diferentes a las de la ZSM-5, causada por la presencia de fósforo en su estructura y la consecuente modificación de su electronegatividad [40,41].

### 2.2.1. Obtención por síntesis directa

La producción de SAPO-34 ha sido objeto de estudio durante años, obteniéndose como resultado un gran abanico de técnicas disponibles para la síntesis directa de la zeolita [42,43]. En este trabajo se ha adquirido una zeolita SAPO-34 comercial, por lo que dichas técnicas no son objeto de estudio en el mismo y, por tanto, no serán descritas en detalle.

De las técnicas existentes para la obtención de SAPO-34, la síntesis hidrotérmal es el método más común y estudiado [12,44–49]. Otras técnicas incluyen (i) conversión de gel seco, en la que se consigue aumentar la densidad de nucleación en las primeras etapas y que el crecimiento de los cristales se produzca lentamente [44–46,50], (ii) transporte en fase vapor, en la que se aumenta el rendimiento a zeolita, se genera menos residuo y se precisa menor volumen de reactor [44,45,51], (iii) síntesis sonoquímica, la cual es una técnica simple y rápida en la que es posible controlar en gran medida el tamaño final de las partículas [43,44,52,53] y (iv) calentamiento por microondas, que destaca por la rápida cristalización

que se produce, la elevada pureza de la fase obtenida, una distribución estrecha de partículas y un fácil control de la morfología del sólido [44,54,55].

### 2.2.2. Modificaciones del catalizador

Además de la preparación por síntesis directa, otra de las opciones utilizadas a la hora de obtener un catalizador para el proceso MTO consiste en la modificación de la zeolita. Mediante ésta, es posible dotar a la misma de funciones adicionales o de modificar algunas de sus propiedades. Una de las técnicas más extendidas para la modificación de la zeolita SAPO-34 consiste en la incorporación de otros elementos a su estructura, ya sea durante la síntesis o por impregnación sobre la zeolita [43,56]. Estos elementos pueden ser metales como Co, Mn, Ni, Fe, Cr, Ag o Au [56–61], no metales como P, B o K [56,57,61–64] e incluso tierras raras como La o Y [59,65].

Por otro lado, es posible modificar las propiedades de la zeolita mediante otros procesos [42]. Algunos de los métodos más empleados para lograr esto son tratamientos térmicos [66,67] o con vapor de agua [68–74], impregnación de humedad incipiente [61,75–77], aglomeración [58,78–81], tratamientos con ácidos y bases [68,82] o decapado con iones fluoruro o TEAOH [68,83–85].

## 3. Tecnologías de reactor

En este apartado se describen los equipos de reacción en los que, mediante el uso de los catalizadores anteriores, se lleva a cabo el proceso MTO.

### 3.1. Reactores convencionales

Estos comprenden los distintos tipos de reactores tradicionales que surgen de los varios tipos de contacto gas – sólido, y que pueden clasificarse como lecho fijo, lecho fluidizado burbujeante y lecho circulante [86]. Cada uno de los anteriores ha sido objeto de estudio en una amplia gama de procesos industriales, incluido el proceso MTO, por lo que se describirán brevemente.

#### 3.1.1. Reactor de lecho fijo

El reactor de lecho fijo es el más elemental y simple, tanto en el montaje como en el diseño. Debido a esto, es la configuración más común a escala de laboratorio para recabar datos y realizar estudios cinéticos.

En este reactor las partículas del lecho se encuentran empaquetadas y el movimiento del gas se puede asemejar a un flujo pistón, por lo que realizar modelos y estudiar la desactivación del catalizador resulta más sencillo que en otros. Sin embargo, esta configuración de reactor posee limitaciones a tener en cuenta, como la pérdida de carga, falta de uniformidad térmica y la formación de puntos calientes en el lecho, problemas asociados a reacciones fuertemente exotérmicas, como la reacción MTO sobre SAPO-34 (-819 kJ/kg de metanol a 500 °C [12]).

La obtención de olefinas a partir de metanol en reactores de lecho fijo ha sido objeto de numerosos trabajos. Con este reactor se han realizado estudios de variables [87–91], modelado cinético [6,47,87,92,93], pruebas de desempeño de catalizadores modificados [43,47,49,94,95] y estudio y modelado de la desactivación del catalizador [93,96,97].

#### 3.1.2. Reactor de lecho fluidizado

Como alternativa al anterior se presenta el reactor de lecho fluidizado burbujeante sin circulación de sólidos (o simplemente reactor de lecho

fluidizado). Éste se muestra superior al lecho fijo en cuanto a pérdida de carga, uniformidad térmica y transferencia de calor, lo que soluciona los dos problemas anteriormente mencionados. Por otro lado, la configuración de lecho fluidizado también acarrea inconvenientes asociados. Debido al régimen de fluidización del lecho, las partículas del catalizador se encuentran en movimiento continuo, lo que origina choques entre ellas y con las paredes del reactor. A causa de estos, es necesario que el catalizador, además de producir buenos resultados en cuanto a conversión, selectividad y estabilidad, sea resistente a la atrición, lo que origina otro desafío en el diseño de sus propiedades. Por otra parte, al alejarse del flujo pistón, el rendimiento alcanzable a productos intermedios disminuye [98].

El proceso MTO se ha llevado a cabo en reactores de lecho fluidizado durante años. Algunas de las aplicaciones más comunes en estos son estudio de variables [99–101], modelado cinético [92,93,99,102,103], pruebas de desempeño de catalizadores modificados [104,105], modelado del reactor [103,106–109] y estudio de la desactivación del catalizador [93,101,110].

### 3.1.3. Reactor de lecho circulante

Debido a la rápida desactivación que sufre la zeolita SAPO-34 [111–114], la operación con los reactores de lecho fijo y lecho fluidizado puede verse interrumpida por etapas de regeneración del mismo. Esto aumenta los costes y disminuye la rentabilidad del proceso, lo que podría hacer que su viabilidad fuera cuestionada a escala industrial. Para hacer frente a dicho problema, algunos autores plantean la aplicación del reactor de lecho fluidizado con circulación de sólidos (reactor de lecho circulante) al proceso MTO [6,115–118], ya que en éste sería posible llevar a cabo las etapas de reacción y regeneración en dos equipos diferentes, pero de forma continua [86,119].

Algunas de las ventajas más relevantes de este tipo de reactores son el alto grado de mezcla de las partículas sólidas y un contacto gas – sólido efectivo, menor dispersión axial del gas y de las partículas de sólido (régimen de flujo pistón), alta uniformidad de temperatura y posibilidad de añadir o retirar partículas de sólido sin necesidad de interrumpir la operación. Sin embargo, este reactor también posee sus desventajas como mayor grado de atrición de las partículas y grandes alturas de reactor. En concreto esta última hace que dicha configuración solo suela aplicarse a sistemas a gran escala.

#### 3.1.4. Reactor de transporte neumático y lecho móvil descendente

Estos reactores son aplicables en aquellos procesos en los que el catalizador se desactiva rápidamente, pero se requiere producción constante [93,120]. Como ejemplo del primero se encuentra el reactor de transporte neumático (*Riser*) del proceso FCC, en el que tanto el flujo de gas como de sólido se mueven en la misma dirección y tienen el mismo tiempo de residencia en el reactor (< 5 s) [12,117]. En el reactor de lecho móvil descendente (tipo *Downer*), el flujo del sólido es descendente y es posible operar tanto en corriente paralelas como en contracorriente [116,121–125].

### 3.2. Reactores no convencionales

Los reactores no convencionales incluyen diseños surgidos en los últimos años que presentan ventajas frente a los descritos anteriormente. La aplicación de estos reactores al proceso MTO se debe, tanto a la búsqueda de mejora en el rendimiento y la selectividad a olefinas, como a la solución de algunos de los problemas que presenta dicho proceso.

### 3.2.1. Reactor *slurry*

El reactor de tipo *slurry* se caracteriza por su bajo coste de montaje, elevado grado de transferencia de calor y masa, buen control de temperatura y alta productividad. En éste, el catalizador se dispersa en un líquido inerte para que la reacción suceda en un sistema trifásico gas – líquido – sólido, de forma que sus propiedades se asemejen a las de los sistemas catalíticos homogéneos [114,126].

### 3.2.2. Microrreactores

En los últimos años, el desarrollo de microrreactores ha logrado que estos se sitúen como una de las tecnologías más prometedoras para su aplicación en distintos campos, como la química, la medicina o la farmacia, y en diferentes sectores, como la investigación o la producción industrial. En el campo de la química, estos nuevos diseños han probado su utilidad en procesos como la obtención de gas de síntesis, metanol, dimetil éter (DME) y síntesis Fischer-Tropsch [127,128].

Las principales ventajas de estos reactores son [129]:

- (i) *Elevada ratio área-volumen:* Entre  $10.000$  y  $50.000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ , frente a los  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  típicos en reactores convencionales.
- (ii) *Mejor transferencia de materia y calor:* Debido a la elevada ratio área-volumen, que favorece tanto la transferencia de materia como la de calor. Esto es especialmente útil en reacciones altamente exotérmicas (como los procesos Fischer-Tropsch y MTO), pues se facilita el control de la temperatura y la isothermicidad del sistema [7,130–133].
- (iii) *Menor tiempo de residencia:* El cual puede ser modificado mediante un cambio en la longitud del microrreactor, controlando así la presencia de intermedios inestables [134].

(iv) *Escalado*: Mediante el aumento del número de microrreactores en configuraciones en serie o en paralelo, es posible aumentar la capacidad de producción sin diseñar de nuevo el equipo, lo que sería necesario con un reactor convencional. Además, la operación puede mantenerse ininterrumpida incluso si existen problemas operacionales en alguna de las unidades, ya que el resto podrían seguir funcionando sin problema [127,135].

### 3.2.3. Reactor de pulsos

El reactor de pulsos podría considerarse como el más controvertido de los reactores propuestos para el proceso MTO, ya que no se considera un reactor en sí, sino una técnica operacional. A pesar de esto, se ha considerado que los resultados obtenidos mediante este método de trabajo son relevantes en cuanto al desarrollo del proceso MTO, por lo que se ha decidido incluirlo.

En un reactor de pulsos, la alimentación de reactivos se alterna con la de un inerte, de forma que es posible observar con mayor precisión muchos de los fenómenos que, mediante una alimentación convencional, suceden en intervalos de tiempo demasiado cortos [136]. La aplicación de éste al proceso MTO presenta como ventaja la posibilidad de observar la evolución con el tiempo tanto del mecanismo de reacción [132,137,138] como de la desactivación del catalizador [34,139], ambos descritos en mayor profundidad en el apartado 4 del presente capítulo.

### 3.2.4. Reactor de lecho fluidizado de doble zona

Un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (*TZFBR* por sus siglas en inglés) es un dispositivo en el cual se llevan a cabo dos reacciones de forma simultánea, una en la zona superior y la otra en la zona inferior. La formación de dos zonas se logra mediante la alimentación de dos corrientes de reactivos con composición diferente, una alimentada por la parte inferior

del reactor y la otra alimentada a un punto intermedio del lecho fluidizado. Las burbujas de gas, como es normal en lechos fluidizado, transportan el sólido entre zonas, de forma que éste se mantiene en cada una de las zonas durante un tiempo determinado [140–142].

Aunque existen otros sistemas de reacción en los que se produce transporte del sólido (como el lecho móvil o el lecho con arrastre neumático), el *TZFBR* difiere de estos ya que presenta dos zonas, en las que se producen dos reacciones diferentes, en un mismo recipiente.

Las reacciones en las que puede aplicarse este reactor pueden dividirse en dos grupos: *(i)* Reacciones en las que el catalizador actúa como portador de oxígeno, como el acoplamiento oxidativo de metano, y *(ii)* reacciones en las que el catalizador se desactiva por la formación de productos carbonosos [140,143–145].

El uso del *TZFBR* presenta ventajas frente a los reactores convencionales. En algunos casos, es posible contrarrestar la desactivación del catalizador y alcanzar un estado estacionario de operación. Además, permite operar con mayor ratio oxígeno – hidrocarburos, ya que, al no producirse la premezcla de los reactivos, se evita la generación de mezclas explosivas.

## 4. Mecanismos de reacción y desactivación

Aunque el proceso MTO se conoce desde hace años, el mecanismo a través del cual suceden tanto la producción de olefinas como la desactivación del catalizador, sigue siendo causa de debate a día de hoy. Debido a esto, en este apartado se presentan los mecanismos propuestos a lo largo de los años [8,146,147], primero aquellos que desarrollan la formación de olefinas (mecanismos de reacción) y después los que describen el proceso de desactivación del catalizador.

## 4.1. Mecanismos de reacción

La conversión de metanol sobre catalizadores zeolíticos ácidos ha sido objeto de estudio desde su descubrimiento. Aunque inicialmente fue enfocado a la producción de gasolina, el proceso MTO cobró relevancia en la segunda fase del desarrollo. Se cree que el mecanismo por el que se obtienen las olefinas está constituido por una serie de etapas, dentro de las cuales existen varios mecanismos aceptados.

### 4.1.1. Deshidratación de metanol

El mecanismo de transformación de metanol en olefinas comienza con su deshidratación sobre catalizadores ácidos para formar dimetil éter (DME) y agua [4,148]. Esto sucede a través de grupos metoxilo ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ) producidos por la deshidratación del MeOH, los cuales sufren un ataque nucleofílico de otra molécula de MeOH para formar DME [103,149].

La mezcla metanol (MeOH), DME y agua (en equilibrio), se transforma en olefinas ligeras y éstas en parafinas, olefinas pesadas, aromáticos y naftenos a través de reacciones de transferencia de hidrógeno, alquilación y policondensación.

### 4.1.2. Formación del primer enlace C – C

Tras la deshidratación de MeOH y la formación de los grupos metoxilo, la aparición del primer enlace C – C es el paso determinante en la formación de olefinas, pues se conoce que, una vez formado, se produce un incremento en la actividad.

El mecanismo por el cual se produce este primer enlace C – C no estaba claro al principio, ya que se habían propuesto varios, cuyos resultados concordaban con lo observado experimentalmente [150]. Estos eran el mecanismo carbeno [1,103,149], el mecanismo oxonio iluro [151–153], el de radical libre [154–156], el mecanismo carbocatiónico [157,158], la ruta

metano-formaldehído [159,160] y la ruta impulsada por impurezas [161,162].

De todos los mecanismos citados, algunos precisan de la acción ácida y básica del catalizador, mientras que el mecanismo carbeno y el de radical libre son considerados improbables hoy en día. Dependiendo de la acidez del catalizador y de las condiciones de operación, un mecanismo puede estar más favorecido que otros, aunque estos pueden darse en paralelo. El mecanismo carbocatiónico parece bastante probable, ya que sus barreras de activación no son tan altas como las de otros.

#### 4.1.3. Rutas de producción de olefinas ligeras

La formación del primer enlace C – C es la etapa limitante en la transformación del MeOH a olefinas, ya que, una vez éste se ha formado, la formación de olefinas y su consecuente transformación en parafinas, aromáticos, naftenos y olefinas pesadas son cinéticamente más rápidas. Estas últimas, en concreto, pueden fragmentarse mediante craqueo para formar olefinas ligeras o sufrir una serie de reacciones de transferencia de hidrógeno para formar aromáticos y parafinas [103].

Según varios autores [163–165], existen dos rutas principales para la obtención de estos productos. Primero, el “*pool*” de hidrocarburos (a través de la alquilación/ desalquilación de estos), y segundo, la interconversión de olefinas (mediante metilación, oligomerización y craqueo). Sin embargo, en los últimos años el concepto de *doble ciclo* ha cobrado relevancia desde que Svelle y cols. [166,167] lo plantearan. Éste combina características de los dos anteriores y representa el mecanismo más aceptado en cuanto a la producción de olefinas a partir de metanol.

##### ***El “pool” de hidrocarburos***

Tras una primera aproximación por Mole y cols. [168,169], y algunas modificaciones por Chang [4], Dahl y Kolboe formalizaron el concepto de

“pool” de hidrocarburos [163,164]. En éste, el metanol se adiciona de forma continua sobre una serie de hidrocarburos adsorbidos  $(CH_2)_n$  tal que, sobre ellos, éste se transforma en olefinas mediante una serie de reacciones de transalquilación e intercambio de carbono [170].

Posteriormente, estos hidrocarburos  $(CH_2)_n$  se identificaron como polimetil bencenos (PMBs), cuya función es catalítica, ya que sobre ellos se adiciona el metanol y de ellos se eliminan las olefinas en un ciclo cerrado [162,170].

### ***Ciclo de interconversión de olefinas***

Según este mecanismo, las olefinas  $C_2 - C_5$  son más propensas a la metilación, alquilación y oligomerización que al craqueo, formando olefinas mayores que  $C_6$  [171–174], las cuales sí que se craquean fácilmente hacia olefinas ligeras [175–178]. Los productos de la oligomerización también pueden transformarse en precursores de coque (poliolefinícos) o aromáticos y parafinas, a través de reacciones de transferencia de hidrógeno [172].

### ***Mecanismo de doble ciclo***

El mecanismo de doble ciclo, inicialmente propuesto por Svelle y cols. como una modificación del mecanismo del “pool” de hidrocarburos [167], describe la transformación de metanol en olefinas a través de dos ciclos interconectados entre sí (Figura 2).

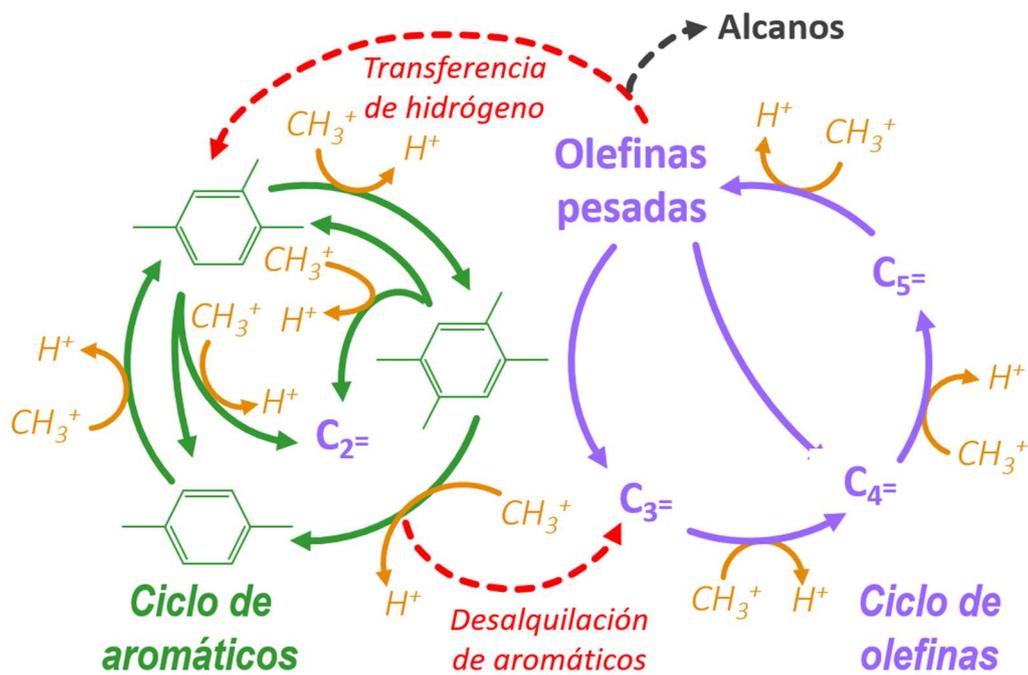


Figura 2. Representación esquemática del mecanismo de doble ciclo.

Adaptada de [172].

Por un lado, está el ciclo de las olefinas, que sucede en los centros ácidos del catalizador y en el que estos productos se forman mediante reacciones de metilación, oligomerización y craqueo. Por otro lado, se encuentra el ciclo de los aromáticos, que se da sobre la superficie “coquizada” del catalizador y por el que, mediante reacciones de ciclación, metilación y craqueo se producen tanto el etileno como los precursores de las moléculas que causan la desactivación del catalizador.

Además de las reacciones ya mencionadas, ambos ciclos están conectados entre sí a través de reacciones de desalquilación y transferencia de hidrógeno, siendo estas últimas por las que se forman los alcanos a partir del ciclo de las olefinas.

El mecanismo de transformación de olefinas presenta carácter autocatalítico, es decir, la velocidad a la que se forman los productos de reacción aumenta drásticamente tras la formación del primer enlace C – C. Este efecto, observable en los primeros minutos de reacción, se define

como periodo de inducción, y su duración puede ser reducida significativamente mediante la coalimentación de olefinas junto al metanol, destacando lo relevante que es el carácter autocatalítico causado por la presencia de hidrocarburos en el catalizador [12,179–182].

## 4.2. Desactivación del catalizador

La desactivación del catalizador es uno de los principales problemas que presenta el proceso MTO, sobre todo con zeolitas de poro pequeño como la SAPO-34. Esta desactivación hace que la conversión disminuya, la selectividad a los productos de reacción cambie y que el proceso no se pueda llevar a cabo de forma continua. A continuación, se describen los aspectos fundamentales de la desactivación del catalizador.

### 4.2.1. Mecanismo general de desactivación

La principal causa de desactivación del catalizador es la deposición de coque, aunque éste también juega un papel fundamental en el mecanismo de reacción [183,184]. La naturaleza exacta del coque es incierta, ya que puede estar formado por multitud de especies diferentes, todas ellas generadas según el mecanismo de doble ciclo, descrito anteriormente. Sin embargo, éstas pueden clasificarse *grosso modo* en dos tipos.

- (i) *Coque activo*: El coque activo promueve la formación de olefinas y se localiza cerca del núcleo de los cristales de la zeolita, actuando como anclaje para que las moléculas de hidrocarburos reaccionen [183,185]. Este tipo de coque, formado por aromáticos con multitud de grupos metilo, es el que se genera en mayor medida durante el proceso MTO, aunque puede evolucionar hacia especies con dos, tres y cuatro anillos aromáticos.

(ii) *Coque inactivo*: Se sitúa cerca de la superficie del catalizador, bloqueando los poros del mismo [185]. Éste también contiene aquellas moléculas de coque activo que crecen tanto en tamaño que bloquean la estructura de la zeolita, haciendo que se produzcan restricciones difusionales en la misma.

En estudios recientes [186], se ha logrado clasificar de forma más precisa estos dos tipos de coque, de forma que el coque activo contendría moléculas del tipo polimetil bencénico (PMB) mientras que el coque inactivo estaría formado por adamantanos, metil naftalenos y otros hidrocarburos poliaromáticos (como fenantreno y pireno).

#### 4.2.2. Relación estructura - desactivación

El mecanismo de desactivación depende en gran medida de la estructura de la zeolita, es decir, de su distribución tridimensional y del tamaño de sus poros y celdas [8,19,36,187]. Esto puede observarse si se compara la SAPO-34 con otras zeolitas SAPO (como la 17, 18 o 35), de las cuales la SAPO-34 posee la celda de menor tamaño y el menor número de 8-MR en cada celda. Esto hace que la desactivación sea más rápida en dicha zeolita, ya que un menor tamaño de celda provee mayores restricciones espaciales para la difusión de las moléculas cuando en ella se ha formado coque [188]. Para la zeolita SAPO-34, la formación de coque es un proceso rápido, debido a que posee grandes celdas y poros estrechos. Sin embargo, debido a la interconexión tridimensional de estos, permite albergar cierta cantidad de coque sin bloquear los poros inmediatamente [189,190].

#### 4.2.3. Relación acidez – desactivación

La desactivación de la zeolita también se relaciona con la acidez que presenta el catalizador. De forma general, ésta es más rápida cuanto mayor es la acidez. Dicha acidez, a su vez, depende de la densidad de centros ácidos y de la fuerza de los mismos, ya que estos afectan a la velocidad de

las reacciones que llevan a la formación de coque (oligomerización, ciclación y transferencia de hidrógeno). Estas reacciones se ven favorecidas por la presencia de centros ácidos fuertes, ya que disminuyen la barrera energética de las mismas [22,182,191,192].

#### 4.2.4. Relación temperatura - desactivación

La temperatura afecta a la desactivación del catalizador, ya que modifica la velocidad de formación de coque, su naturaleza y el lugar donde éste se localiza. Generalmente, mayor temperatura favorece en mayor medida las reacciones que producen coque que las de formación de olefinas, lo que lleva a una desactivación más rápida. Sin embargo, en el rango 300 – 400 °C la velocidad de formación de coque disminuye con la temperatura, lo que podría deberse a un incremento de las reacciones de craqueo de los precursores de coque [185].

## 5. Objetivos y planteamiento de esta tesis

La presente tesis consta de varias partes bien diferenciadas en las que se estudia el proceso metanol a olefinas (MTO) con el mismo catalizador, pero en diferentes configuraciones de reactor: Reactor de lecho fluidizado burbujeante convencional (*CFBR*), reactor de lecho fijo (*FBR*) y reactor de lecho fluidizado de dos zonas (*TZFBR*).

Los dos primeros sirven como estudio previo de las condiciones de operación y de la desactivación que sufre el catalizador, y sus resultados se trasladan al tercero, en el que se espera lograr un proceso estable.

### 5.1. Objetivo principal

El objetivo principal de esta tesis es la obtención de un catalizador basado en la zeolita SAPO-34 que pueda usarse en reactores de lecho fluidizado y

comprobar si la desactivación puede retrasarse mediante el uso del reactor de dos zonas.

## 5.2. Objetivos específicos

Para lograr lo anterior, se han planteado objetivos más específicos que permitan obtener una visión conjunta del proceso MTO y del comportamiento de dicho catalizador. Cada objetivo específico se agrupa bajo uno de los reactores propuestos, tal y como se describe a continuación.

### 5.2.1. Reactor de lecho fluidizado convencional

Se pretende que en el reactor de lecho fluidizado se logren los siguientes objetivos.

**CFBR.O1.** Proporcionar el medio para evidenciar las propiedades del catalizador preparado en cuanto a resistencia mecánica, fluidización y estabilidad se refiere.

**CFBR.O2.** Conocer la conversión, el rendimiento a productos y la tendencia a la desactivación del catalizador en función del tiempo, la temperatura y la coalimentación o no de agua.

### 5.2.2. Reactor de lecho fijo

Con el reactor de lecho fijo se espera cumplir con los siguientes objetivos.

**FBR.O1.** Obtener un perfil de la desactivación del catalizador con el tiempo y la posición en el lecho catalítico.

**FBR.O2.** Caracterizar dicha desactivación mediante varias técnicas analíticas con el fin de conocer cómo evolucionan las propiedades del catalizador con el tiempo y la posición en el lecho catalítico.

### 5.2.3. Reactor de lecho fluidizado de dos zonas

Los objetivos del reactor de lecho fluidizado de dos zonas son los siguientes.

**TZFBR.O1.** Estudiar la formación de coque en la zona superior y la combustión de coque y la conversión de oxígeno en la zona inferior del reactor.

**TZFBR.O2.** Conocer el efecto de la temperatura y la concentración de oxígeno alimentada a la zona inferior sobre la evolución de la conversión, el rendimiento a productos y la estabilidad. Este objetivo se plantea tanto cuando se coalimenta agua como cuando no.

**TZFBR.O3.** Comparar entre el desempeño del *TZFBR* en presencia y ausencia de coalimentación de agua a la zona de reacción.

**TZFBR.O4.** Comparar los resultados obtenidos en todos los casos anteriores, entre el *CFBR* y el *TZFBR*.

### 5.3. Estructura de la tesis

Una vez establecidos los objetivos de la presente tesis, se procede a desarrollar la estructura de la misma.

- El *Capítulo 1* sirve como introducción. En éste se presenta el proceso MTO, su historia y desarrollo, las tecnologías comerciales que existen en la actualidad, los catalizadores más utilizados en el mismo, las tecnologías de reactor en los que estos se utilizan y los mecanismos de reacción y desactivación.
- En el *Capítulo 2* se presentan los medios materiales y técnicos para lograr todos los objetivos propuestos anteriormente. En éste, se describen las instalaciones experimentales, equipos de análisis, técnicas y reactivos utilizados para ello, y se establecen las condiciones experimentales en las que se desarrollan los ensayos.
- El *Capítulo 3* contiene los resultados obtenidos de la caracterización del catalizador preparado y de los ensayos en reactor de lecho fluidizado (*CFBR*).

## **Capítulo 1:** Introducción

---

- El Capítulo 4 contiene los resultados del estudio de la desactivación del catalizador en lecho fijo (*FBR*), es decir, la caracterización de cada una de las secciones del lecho para varios tiempos.
- Por último, en el Capítulo 5 se presentan los resultados derivados de los ensayos con el reactor de lecho fluidizado de doble zona (*TZFBR*). De forma previa se realiza un estudio de la formación y combustión de coque, así como de la conversión de oxígeno. A continuación, se presentan los ensayos catalíticos, con y sin coalimentación de agua, en los que se estudian algunas de las variables más relevantes para esta configuración. Por último, se comparan los resultados obtenidos en el *TZFBR* con sus equivalentes en el reactor convencional *CFBR*.

# *Capítulo 2*

## MATERIALES Y MÉTODOS



## CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se presentan los materiales, procedimientos y métodos de análisis utilizados en esta tesis doctoral. Estos incluyen los materiales y el método de preparación del catalizador utilizado para el proceso MTO, las instalaciones experimentales utilizadas en los ensayos de reacción con dicho catalizador y los métodos de caracterización del mismo.

### 1. El catalizador zeolítico

Una de las tareas llevadas a cabo en este trabajo, ha sido la preparación de un catalizador sólido basado en la zeolita SAPO-34, adaptado para su uso en lecho fluidizado. Se ha elegido esta zeolita como fase activa ya que, tal y como se ha indicado en el capítulo de introducción, es la que mejor comportamiento ofrece en la transformación de metanol a olefinas [19].

A continuación, se explican los materiales de los que está formado el catalizador utilizado en los ensayos del proceso MTO, y el procedimiento de preparación del mismo.

#### 1.1. Materiales que componen el catalizador

Debido a que se trata de un catalizador que va a ser utilizado en un reactor donde las partículas se encuentran en constante movimiento y colisión, se debe aumentar tanto la resistencia mecánica como el tamaño que por sí solas tienen las partículas de la zeolita. Por ello el catalizador va a incorporar porcentajes variables de aglomerantes y óxidos, además de la zeolita.

##### 1.1.1. Zeolita SAPO-34

La zeolita SAPO-34 se considera la fase activa del catalizador, ya que confiere a éste la acidez necesaria para transformar el metanol en olefinas.

Ésta se caracteriza por poseer una estructura microporosa tipo chabazita (CHA), con un tamaño de poro que favorece la selectividad de forma a hidrocarburos entre  $C_1$  y  $C_5$ . En este trabajo, la zeolita SAPO-34 no se ha sintetizado, tal y como hacen la mayoría de autores [43,47,78,104], sino que se ha adquirido una zeolita comercial (*ACS Material*). Esta zeolita es un polvo blanco, con tamaño promedio de partícula  $2 \mu\text{m}$ , tamaño de poro de  $3,7$  y  $7,4 \text{ \AA}$ , volumen de poro  $\geq 0,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  y área superficial  $\geq 550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (ambos medidos por BET), relación Si/Al de  $0,25$  y se presenta directamente en forma ácida (como HSAPO-34).

### 1.1.2. Aglomerantes

Los aglomerantes son materiales capaces de unir físicamente partículas sólidas al adquirir plasticidad cuando se mezclan con agua. En este trabajo se han probado en total cinco tipos de arcillas: atalpulgita (*MYTA*,  $dp < 100 \mu\text{m}$ ), bentonita (*Sigma-Aldrich*,  $dp < 100 \mu\text{m}$ ), bohemita (*Sasol*,  $dp < 100 \mu\text{m}$ ), montmorillonita (*Alfa Aesar*,  $dp < 100 \mu\text{m}$ ) y sepiolita (*MYTA*,  $dp < 100 \mu\text{m}$ ).

### 1.1.3. Óxidos

Los óxidos que se añaden a la mezcla sólida le confieren resistencia mecánica a la abrasión, de forma que se prevé que el catalizador mantenga su estado aglomerado durante la fluidización del lecho. En este trabajo se han probado dos sólidos: alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Puralox*,  $45 < dp < 250 \mu\text{m}$ ) y sílice ( $\text{SiO}_2$ , *SIPERNAT*,  $106 < dp < 250 \mu\text{m}$ ).

## 1.2. Preparación del catalizador

### 1.2.1. Proceso de aglomeración

La preparación del catalizador se ha llevado a cabo mediante aglomeración de la zeolita con una arcilla, que actúa como aglomerante, y un óxido metálico [75–77,193], que proporciona una mejor resistencia

mecánica. El procedimiento se puede resumir de forma general en tres etapas: *i)* Mezcla, *ii)* humectación y *iii)* acondicionamiento. La descripción de cada una de ellas se muestra a continuación.

### ***Mezcla***

Inicialmente se realiza la mezcla física (en seco) de los tres sólidos, con una composición en peso de 50% zeolita, 30% aglomerante y 20% óxido (salvo que se indique otra proporción). La mezcla se agita mecánicamente durante 5 minutos y se extiende uniformemente en un recipiente plano, intentando que se forme una capa fina del sólido sobre éste.

### ***Humectación***

A continuación, se realiza la humectación de la mezcla sólida, añadiendo agua destilada gota a gota sobre la superficie del sólido hasta llenar los poros y los espacios entre partículas, formando una pasta húmeda. La cantidad de agua que se adiciona debe ser suficiente para que todo el sólido se humedezca uniformemente pero no tanta como para que la mezcla adquiera el carácter de suspensión acuosa. Generalmente, en torno a 3 cm<sup>3</sup> de agua destilada por gramo de sólido son suficientes para hidratar completamente la mezcla. Una vez se ha formado la pasta sólida, ésta se mezcla suavemente y se extiende de nuevo.

### ***Acondicionamiento***

Posteriormente, se realiza el secado de la pasta siguiendo un procedimiento basado en Lasobras y cols. [79], primero durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente durante 12 horas a 120 °C. A continuación, el sólido seco se introduce en una mufla, cuya temperatura aumenta siguiendo una rampa de calentamiento de 1°C·min<sup>-1</sup> hasta 550 °C, temperatura a la cual se calcina durante 2 horas.

Finalmente, el sólido calcinado se muele y tamiza para obtener la distribución de tamaño de partícula, cuya fracción de interés en este caso

es aquella con un tamaño entre 160 y 315  $\mu\text{m}$ . Ésta se considera la fracción óptima ya que permite una fluidización suave del sólido en configuración de lecho fluidizado [79,194,195] y no genera elevada sobre presión en el caso de operar en configuración de lecho fijo (15 kPa en estos ensayos).

En la Tabla 1 se agrupan las composiciones de los distintos catalizadores ensayados en este trabajo, preparados con proporciones variables de zeolita, aglomerantes y óxidos.

Tabla 1. Composición de los catalizadores preparados.

<i>Zeolita</i>	<i>Aglomerantes</i>					<i>Óxidos</i>	
	Bent.	Atalp.	Sep.	Mont.	Bohe.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
SAPO-34	30	-	-	-	-	-	-
	-	30	-	-	-	-	-
	-	-	30	-	-	20	-
	-	-	-	30	-	-	-
	-	-	-	-	30	-	-
	30	-	-	-	-	-	-
	-	30	-	-	-	-	-
	-	-	30	-	-	-	20
	-	-	-	30	-	-	-
	-	-	-	-	30	-	-
20	60	-	-	-	-	-	
35	45	-	-	-	-	20	
65	15	-	-	-	-	-	

### 1.2.2. Ensayos de erosión

El proceso de aglomeración permite obtener un catalizador cuyo tamaño de partícula es mayor al tamaño de sus componentes. Aun con esto, existe la posibilidad que, tras los ensayos en lecho fluidizado o en lecho de dos

zonas, el tamaño de una parte del sólido sea menor al inicial debido a la erosión.

Esta erosión podría causar que los componentes que forman el catalizador aglomerado se separen por los choques entre partículas y el roce con la pared generados en la fluidización, lo que ocasionaría la presencia de “finos” en el lecho. Estos finos, definidos como aquellas partículas de sólido cuyo tamaño es inferior al deseado (160 - 315  $\mu\text{m}$ ), podrían ser arrastrados por la corriente de gas y acceder al sistema de tuberías, bloqueándolas y generando sobre presión en el sistema, lo que produciría problemas operacionales. Además, podrían llegar a los condensadores donde quedarían retenidos junto al líquido recogido, contaminando las muestras.

Por ello, se ha realizado un estudio de erosión del catalizador para comprobar su resistencia. Así, se introduce en el reactor el total de la fracción 160 - 315  $\mu\text{m}$  y se seleccionan unas condiciones de operación similares a las que se tienen en un ensayo típico en lecho fluidizado, que se mantienen durante 24 horas. Éstas son 500 °C,  $u_r = 2$  y  $\text{N}_2$  como gas de fluidización. Tras estos ensayos, se extrae el sólido del reactor, se tamiza y se pesa, obteniéndose la nueva distribución de tamaño de partícula.

## 2. Instalaciones experimentales para la reacción

En este trabajo se han utilizado varias instalaciones experimentales para estudiar el proceso MTO, las cuales difieren ligeramente entre sí en función de la configuración de reactor que se utiliza.

### 2.1. Ensayos en reactor de lecho fluidizado

En los primeros ensayos que se han realizado cronológicamente se usó una configuración de reactor de lecho fluidizado. Esta configuración se

eligió para realizar un estudio del efecto de la temperatura y la presión parcial de metanol en la alimentación sobre el proceso MTO. Esta última se ha estudiado diluyendo el metanol con dos gases diferentes, primero con un gas inerte (nitrógeno), y segundo con un gas no inerte (vapor de agua).

### 2.1.1. Descripción del sistema experimental

El sistema experimental en el que se han realizado los ensayos en reactor de lecho fluidizado se muestra de forma esquemática en la Figura 3.

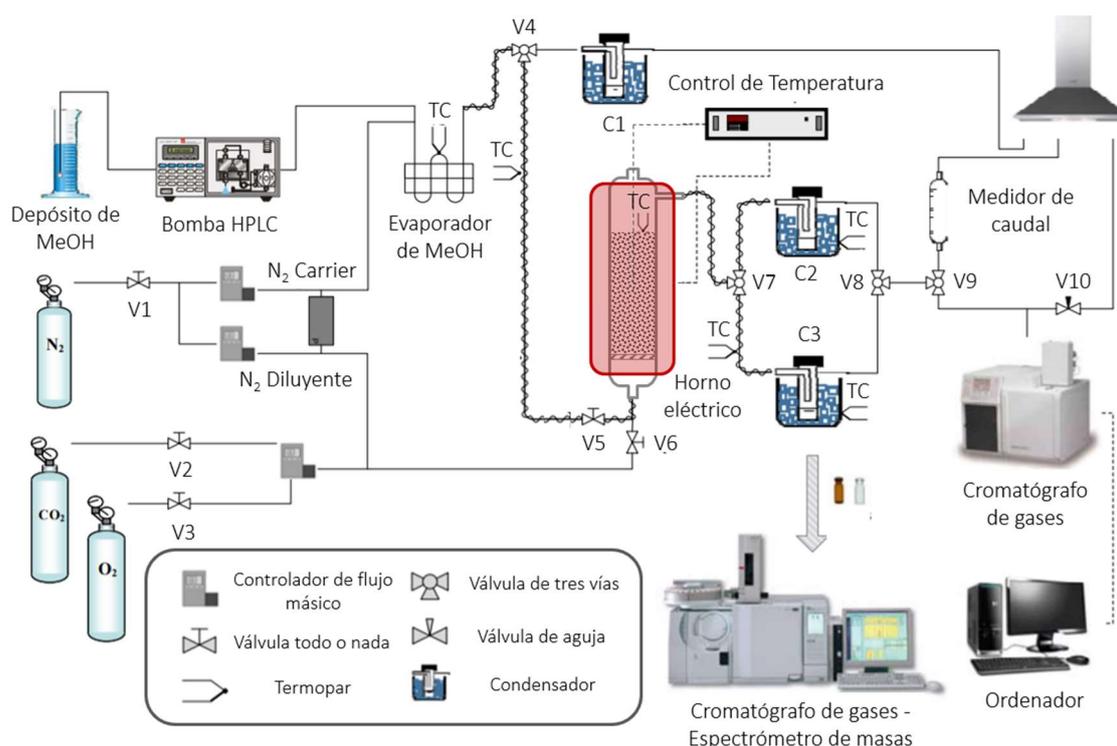


Figura 3. Representación esquemática del montaje experimental para los ensayos en configuración de reactor de lecho fluidizado (*adaptada de A. Sanz-Martínez y cols.*).

El sistema experimental se puede dividir en tres secciones con diferentes funciones.

#### **Sección de alimentación**

En la sección de alimentación se sitúan los equipos necesarios para la alimentación de reactivos. Estos incluyen tanto controladores de flujo másico (marca ALICAT, modelo M-Gas) para la alimentación de gases

(nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono almacenados en balas comerciales), como una bomba HPLC (marca *Shimadzu*, modelo LC-10AT VP) para la alimentación de sustancias líquidas (metanol y agua). Además de la bomba, es necesario un sistema de evaporación de líquidos (a una temperatura aproximada de 210 °C) que permita alimentar estos en fase gas al reactor. El sistema de evaporación consiste en un baño de carburo de silicio calentado por una placa calefactora (marca *Stuart*, modelo CB 162), por el que circula la tubería proveniente de la bomba de alimentación. Toda la red de tuberías desde el evaporador hasta el reactor está calorifugada para evitar la condensación de los líquidos. Esto se logra mediante resistencias eléctricas (marca *Omega*, modelo FG-100) conectadas a un regulador de potencia que permita mantener temperaturas próximas a 180 °C, medidas en el exterior de las tuberías. Además de esto, las tuberías se cubren con un aislante térmico (lana de vidrio) y un elemento de soporte mecánico (papel de aluminio). Finalmente, existe una línea auxiliar cuyo objetivo es permitir la estabilización del flujo vaporizado antes de comenzar a introducirlo en el reactor. Esta línea opera a través de la conmutación de la válvula V4, que se encuentra desviada hacia la campana extractora, previo paso por el condensador C1.

### ***Sección de reacción***

En segundo lugar, se encuentra la sección de reacción, cuyo elemento más representativo es el reactor. Éste se describe en profundidad en el apartado 2.1.2. El control de temperatura se realiza mediante la introducción de un termopar tipo K en el interior del lecho de catalizador. El calor se suministra por medio de un horno eléctrico de bisagra (marca *HOBERSAL*), conectado a un sistema automático de control de temperatura (controlador marca *FUJI*, modelo PXR4).

Los gases que abandonan el reactor, constituidos por una fracción de vapores ligeros y otra de condensables a temperatura ambiente, se conducen por una tubería metálica calorifugada hasta el sistema de condensación. Este sistema está compuesto por dos condensadores situados en paralelo, donde el paso del flujo por uno u otro se regula mediante las válvulas V7 y V8. De esta forma se consigue trabajar de manera continua, recogiendo las muestras líquidas en viales cada 20 minutos aproximadamente. La temperatura de operación de los condensadores se encuentra por debajo de los -6 °C, valor que se logra gracias a un baño de hielo, sal común y etanol. Tras el paso de los gases por estos, el metanol no reaccionado y el agua se recogen como fracción líquida en el condensador.

### ***Sección de análisis***

Finalmente se encuentra la sección de análisis. Tras el paso por el sistema de condensación, la fracción de productos no condensables se dirige hacia un medidor de caudal de burbuja o hacia un cromatógrafo de gases. Los productos gaseosos se han analizado mediante un cromatógrafo de gases marca *VARIAN* (modelo CP 3800), equipado con un detector de conductividad térmica (o TCD) y con un detector de ionización de llama (o FID). Además, este equipo cuenta con una columna capilar FactorFour™ (modelo VF-624ms, 30 m, 0,32 mm x 1,8µm), un tamiz molecular *Agilent* (13X, 1,5M, 1/8 y 2 mm) y dos Hayesep *Agilent* (0,5M, 1/8 y 2 mm).

El análisis de los productos condensables se realiza mediante un pinchazo de líquidos (muestra de 1 µL) en un equipo de cromatografía de gases y espectrometría de masas (marca *Shimadzu*, modelo GCMS-QP2010), que posee una columna capilar *Teknokroma*™ (TRB-50.2 PONA, 50 m, 0,2 mm x 0,5 mm). La calibración del CG-MS se ha realizado mediante pinchazos por triplicado de muestras con un 2, 6 y 10 % en peso de metanol en agua destilada. A partir de éstas se ha obtenido la curva de calibrado: porcentaje

en peso frente a área, con la que luego se ha calculado el porcentaje de metanol en las muestras experimentales. La calibración se ha realizado hasta el 10 % en peso de metanol y no el 100 % ya que la curva de calibrado posee tendencia no lineal por encima del 10 % en peso, tal y como muestra la Figura 4, para una de las calibraciones realizadas.

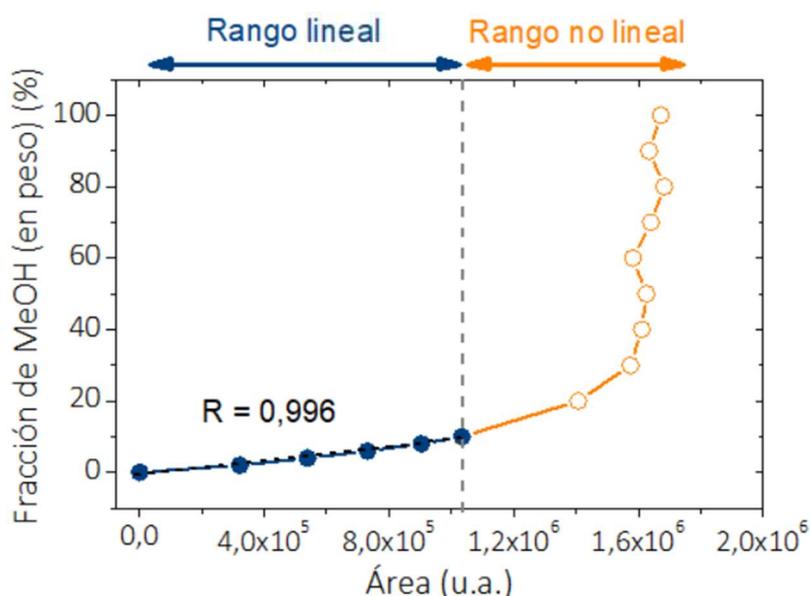


Figura 4. Curva de calibración completa (0 - 100% en peso de MeOH) para el análisis de productos líquidos en el GCMS.

Debido a esto, de forma previa al análisis, todas las muestras experimentales obtenidas se han diluido 10 veces en peso con agua destilada para asegurar que se los valores de concentración/ área se encuentra en el rango lineal de la calibración.

Los controladores de flujo, la bomba HPLC y el cromatógrafo de gases se calibraron periódicamente (cada 3 meses) a lo largo del desarrollo experimental. En el caso del GC-MS, la calibración se realizó diariamente.

Todos los equipos se encuentran conectados con tuberías de acero inoxidable de 1/8'' o 1/4'', tuberías de nylon y tuberías de silicona.

### 2.1.2. Reactor en configuración de lecho fluidizado

El reactor que se ha utilizado en el estudio de variables de operación en configuración de lecho fluidizado es un reactor de cuarzo, de 3 cm de diámetro interno y 30 cm de altura. Éste posee una placa porosa de cuarzo sinterizado (tamaño de poro <math>< 90 \mu\text{m}</math>) en su sección inferior para soportar el lecho de catalizador y permitir el paso de los gases.

En configuración de lecho fluidizado, los gases se introducen por el acceso inferior del reactor, y ascienden atravesando el lecho de catalizador hasta la salida lateral del mismo. El acceso superior se bloquea con un tapón de silicona que está atravesado por un termopar, cuyo extremo se sitúa en la sección central del lecho catalítico y que está conectado al control de temperatura del horno. En la Figura 5 se muestra una representación esquemática del reactor en configuración de lecho fluidizado. El lecho catalítico está constituido por 13,0 g de catalizador zeolítico aglomerado con bentonita y alúmina que ocupa 5,5 cm de altura en el reactor.

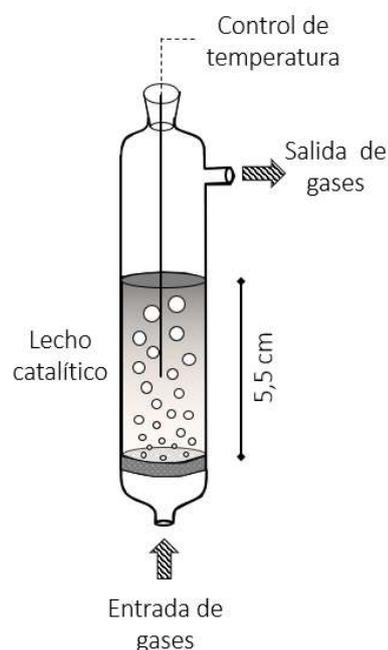


Figura 5. Esquema de reactor en configuración de lecho fluidizado.

### 2.1.3. Descripción de la metodología experimental

En el presente apartado se describe la metodología de los ensayos en configuración de lecho fluidizado, así como se plantean las condiciones de reacción y regeneración que se han seleccionado para los ensayos.

### ***Etapas de reacción***

En esta etapa se produce la transformación de metanol en hidrocarburos. Entre las tareas realizadas, de forma previa a la reacción, se encuentran las siguientes.

- *Carga del catalizador en el reactor.* Se introduce al reactor  $13,0 \pm 0,05$  g de catalizador ( $5,5 \pm 0,1$  cm de altura de lecho empaquetado). Esta cantidad se introduce por el acceso superior del reactor, que se cierra con un tapón de silicona. Finalmente, se introduce el reactor en el horno y se conectan las tuberías de entrada y salida de gases (cuya unión cuarzo-acero se hace a través de unos 5 cm de VITÓN<sup>®</sup>, lo que otorga flexibilidad y reduce tensiones en el montaje. Todas las uniones entre el reactor y las tuberías, así como los espacios huecos entre el reactor y el horno, van recubiertos de lana de vidrio (aislante térmico).
- *Calentamiento.* Una vez el reactor ha sido introducido en el horno, se procede a realizar el calentamiento, tanto del horno y la placa calefactora como de las resistencias eléctricas que aportan calor a las tuberías calorifugadas (rampas de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Desde que se comienza con éste, un flujo continuo de gas inerte ( $\text{N}_2$ ) se hace pasar a través de tuberías y lecho catalítico para evitar, en este último, la formación de puntos calientes (*hot-spots*).
- *Estabilización del flujo de metanol.* Esta se realiza con el objetivo de obtener un flujo estable y continuo procedente del evaporador, y consiste en conducir el líquido vaporizado por una tubería auxiliar dirigida a la campana de extracción (previa condensación). En estos ensayos, la cantidad de metanol adicionada (que se mantiene constante) corresponde a un  $W/F_{\text{MeOH}}$  de  $11,35 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{mol}_{\text{MeOH}}\cdot\text{h}^{-1}$ .
- *Preparación del baño para los condensadores.* Como ya se ha indicado anteriormente, las temperaturas a las que se encuentran los

condensadores están por debajo de los  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Éstas se logran gracias a la acción de un baño de hielo, sal común y etanol (relación 60/20/20 en peso).

- *Enrasado de la probeta de alimentación líquida y anotaciones iniciales.* En esta última tarea, se enrasa la probeta de alimentación líquida para corroborar al final del ensayo que la cantidad alimentada coincide con la esperada. Además, se anotan las condiciones ambientales (presión y temperatura) y se pesan en vacío los condensadores en los que se recogerán, posteriormente, las muestras líquidas.

Tras completar todas las tareas anteriores, se inicia la etapa de reacción desviando el flujo procedente del evaporador (mediante el giro de la válvula V4 en la Figura 3), y se establece tiempo cero. Durante la reacción, los *productos gaseosos* se analizan mediante el cromatógrafo de gases cada 20 min aproximadamente (15 min de duración del método, más 5 min de barrido del *loop* para asegurar su homogeneización). Los *productos líquidos* recogidos en los condensadores (principalmente metanol y agua, aunque pueden existir trazas de otros hidrocarburos) se almacenan cada 20 min en viales refrigerados. Una vez concluido el ensayo, todas las muestras se analizan en el cromatógrafo gases-masas (cada muestra se analiza por triplicado para calcular un valor promedio de su composición). Siguiendo esta frecuencia de muestreo, se logra obtener una evolución temporal análoga tanto de gases como de líquidos.

Por otro lado, se realiza un seguimiento del caudal de salida (a través del medidor de caudal de burbuja), la masa recogida en los condensadores, la temperatura de cada uno de los termopares y la medición de nivel en la probeta de alimentación. Esto, junto a las composiciones de la corriente gaseosa (obtenida en el cromatógrafo) y de la corriente líquida (obtenida en el gases-masas) para el mismo intervalo de tiempo, permite el cálculo de

los balances parciales de carbono (en masa) a cada tiempo. Para el balance global será necesario tener en cuenta el carbono que ha quedado depositado en las partículas de catalizador, que se determina en la etapa siguiente.

### ***Etapas de regeneración***

Al finalizar la etapa de reacción, es necesario llevar a cabo una etapa de regeneración que elimine el carbono depositado sobre el catalizador y lo devuelva a su estado original. En esta etapa, se eliminan los productos carbonosos (en forma de coque depositado o de hidrocarburos bloqueando los poros de la zeolita) mediante la acción de un agente oxidante ( $O_2$ ). La temperatura de regeneración ha sido de 550 °C.

La etapa de regeneración se ha llevado a cabo con el mismo caudal total que la etapa de reacción, pero con una corriente con un 2 % vol. de  $O_2$  y un 98 % vol. de  $N_2$ . Este porcentaje de oxígeno se ha seleccionado para evitar aumentos bruscos de temperatura, que podrían producirse para mayores porcentajes dado el fuerte carácter exotérmico de las reacciones de combustión.

La regeneración del catalizador se sigue a través del cromatógrafo de gases, de forma que la adición del agente regenerante se mantiene constante hasta que no se observan en el cromatograma los picos correspondientes a CO y  $CO_2$  (productos directos de la combustión), señal inequívoca de que la regeneración ha concluido.

#### **2.1.4. Condiciones experimentales**

Una vez detallados los aspectos comunes a cualquier experimento, se procede a describir las peculiaridades de los distintos grupos de ensayos realizados. La Tabla 2 resume el conjunto de ensayos realizados con reactor en configuración de lecho fluidizado.

Tabla 2. Resumen de ensayos con reactor de lecho fluidizado.

<i>Variable estudiada</i>	Ensayo	$u_r$ (adim.)	T (°C)	MeOH:N <sub>2</sub> (ratio molar)	MeOH:H <sub>2</sub> O (ratio molar)	Caudal total (cm <sup>3</sup> (STP)·min <sup>-1</sup> )
<i>Efecto de la temperatura</i>	1	2,0	400	2:1	-	645,9
	2	2,0	450	2:1	-	
	3	2,0	500	2:1	-	
	4	2,0	550	2:1	-	
<i>Efecto de la dilución (con N<sub>2</sub>)</i>	5	1,7	500	9:1	-	476,8
	6	3,1	500	1:1	-	858,5
<i>Efecto de la coalimentación (de H<sub>2</sub>O)</i>	8	2,0	500	-	9:1	577,7
	9	2,3	500	-	2:1	757,1
	10	3,4	500	-	1:1	1001,7

## 2.2. Ensayos en reactor de lecho fijo

Los ensayos en reactor de lecho fijo se han realizado con el objetivo de estudiar cómo sucede la desactivación que se produce en el catalizador. Para ello, se ha seleccionado la configuración de reactor de lecho fijo ya que permite caracterizar la desactivación del lecho catalítico en función de la posición longitudinal del mismo. Además, se ha elegido trabajar de forma semicontinua mediante el uso de una alimentación “en pulsos”, ya que esta permite controlar la cantidad de metanol que se adiciona incluso a tiempos cortos.

### 2.2.1. Descripción del sistema experimental

El sistema experimental en el que se han realizado los ensayos en lecho fijo (Figura 6) difiere significativamente de su equivalente en los ensayos en

lecho fluidizado. En este apartado, por tanto, se presentan las diferencias entre ambos.

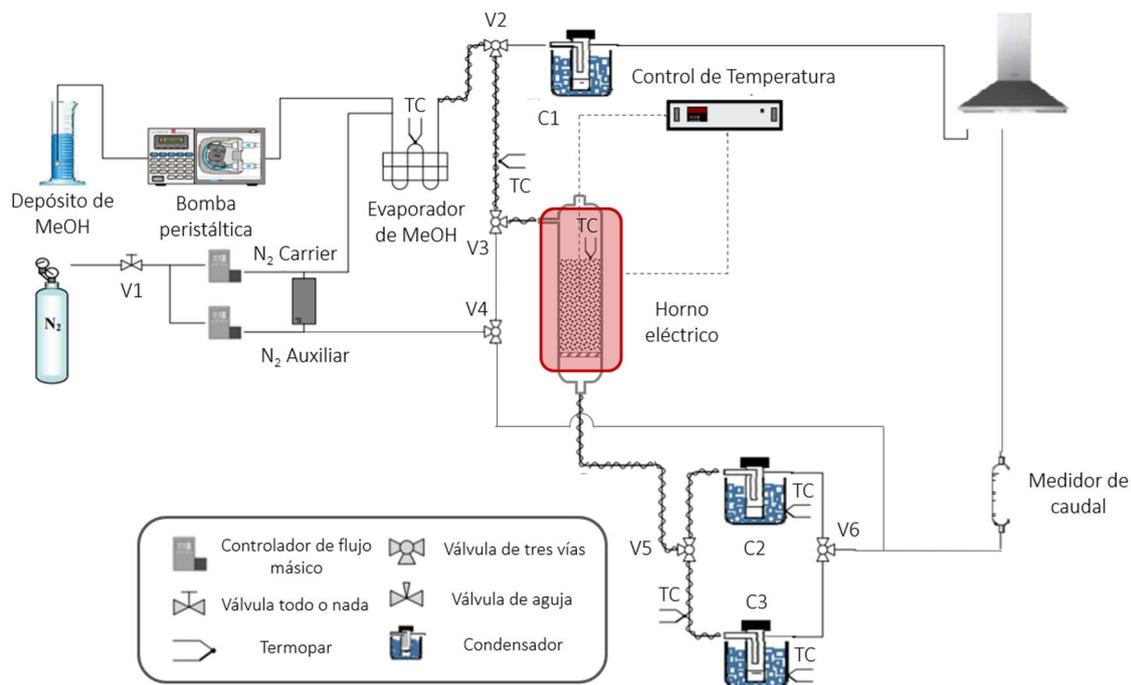


Figura 6. Representación esquemática del montaje experimental para los ensayos en reactor de lecho fijo.

En este caso, el sistema experimental consta de dos secciones según la función que desempeñen.

### **Sección de alimentación**

A diferencia de la instalación para los ensayos en lecho fluidizado, en la sección de alimentación se sustituye la bomba HPLC por una bomba peristáltica (marca *DINKO*, modelo V25) para la alimentación de metanol. Además, solo se tienen dos controladores de flujo másico (ambos para nitrógeno). El sistema de evaporación de líquidos se mantiene, pero está calentado por una placa calefactora (marca *Stuart*, modelo CB 162). El sistema de aislamiento térmico de tuberías y la línea auxiliar de homogeneización del flujo se mantienen. Ésta última opera a través de la conmutación de la válvula V2, que se encuentra desviada hacia la campana extractora, previo paso por el condensador C1.

Debido a que la alimentación de metanol se realiza en pulsos, el sistema de tuberías previo al reactor funciona por conmutación de dos líneas. La primera línea incluye la alimentación a la bomba, el evaporador y la alimentación de nitrógeno carrier, mientras que la segunda línea incluye la alimentación de nitrógeno auxiliar. Estas dos líneas se dirigen de forma alterna al reactor, mientras una de ellas alimenta al reactor la otra se dirige a la campana de extracción y viceversa. Esto se logra mediante el uso de las válvulas V2, V3 y V4.

### ***Sección de reacción***

En cuanto a la sección de reacción, el cambio más relevante es la modificación del reactor, que se describe en profundidad en el apartado 2.2.2. El calor se suministra al reactor por medio de un horno eléctrico de bisagra (marca *HOBERSAL*), conectado a un sistema automático de control de temperatura (controlador marca *FUJI*, modelo PXR4).

Se mantiene el sistema de condensación tras el reactor, compuesto por dos condensadores situados en paralelo, donde el paso del flujo se regula mediante las válvulas V5 y V6.

### ***Sección de análisis***

En los ensayos con reactor de lecho fijo no se realiza el análisis de los productos de reacción, ya que el objetivo es estudiar la desactivación del catalizador. Para conocer cómo se produce la desactivación, se extrae el catalizador del reactor por secciones de 2 cm de altura de lecho, y se guarda cada muestra en viales para su posterior caracterización *offline*.

### 2.2.2. Reactor en configuración de lecho fijo

El reactor que se ha utilizado en los ensayos de estudio de la desactivación es un reactor de cuarzo, de 1 cm de diámetro interno y 30 cm de altura, el cual se muestra de forma esquemática en la Figura 7. El lecho catalítico está constituido por 6,0 g de catalizador zeolítico aglomerado con bentonita y alúmina que ocupa 12,0 cm de altura en el reactor. En configuración de lecho fijo, los gases se introducen por el acceso lateral del reactor, y descienden atravesando el lecho de catalizador hasta salir por el acceso inferior del mismo. El acceso superior se bloquea con un tapón de silicona.

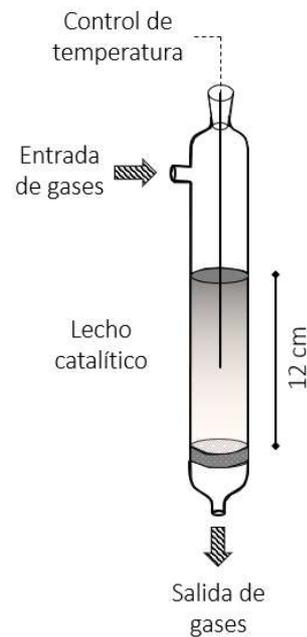


Figura 7. Esquema del reactor en configuración de lecho fijo.

Al tratarse de un lecho fijo, el control de la temperatura es un factor fundamental a tener en cuenta. Para corroborar que el calor suministrado por el horno al reactor es homogéneo, se realizó un estudio de temperatura a lo largo del lecho mediante un termopar móvil auxiliar. En éste, se observó que existía un perfil de temperatura, el cual se muestra en la Figura 8.

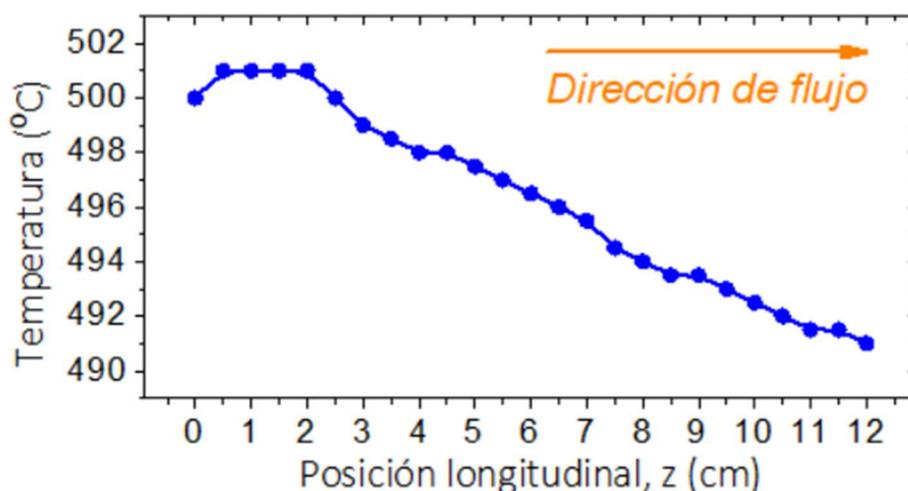


Figura 8. Perfil de temperatura por calentamiento del horno en el reactor de lecho fijo (*consigna: 500 °C, z = 6 cm*).

El perfil observado no es uniforme, pero como la variación de temperatura máxima es baja (1 °C por encima y 9 °C por debajo del valor de consigna), es posible considerar el lecho como isoterma.

### 2.2.3. Descripción de la metodología experimental

En el presente apartado se describe la metodología que se ha seguido a la hora de realizar los ensayos en configuración de lecho fijo, así como se plantean las condiciones de reacción que se han seleccionado. A diferencia de los ensayos en configuración de lecho fluidizado, cuando se trabaja con lecho fijo no se realiza la regeneración del catalizador. Esto se debe a que se trata de un estudio fundamentalmente de caracterización, por lo que las muestras obtenidas son secciones del lecho fijo (en función de la posición longitudinal en éste).

Entre las tareas realizadas, de forma previa a la reacción se encuentran las siguientes.

- *Carga del catalizador en el reactor.* En este caso se introducen en el reactor  $6,0 \pm 0,05$  g de catalizador ( $12,0 \pm 0,1$  cm de altura de lecho empacado) por el acceso superior del reactor, el cual se sella con

un tapón de silicona. El resto de las tareas incluidas en la carga del catalizador se mantienen con respecto al apartado 2.1.

- *Calentamiento.* La etapa de calentamiento se ha mantenido.
- *Estabilización del flujo de metanol.* Esta etapa es similar a la que se realiza en los ensayos en lecho fluidizado (apartado 2.1), incluida la cantidad de metanol adicionada ( $W/F_{\text{MeOH}}$  de  $11,35 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{mol}_{\text{MeOH}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ). La diferencia es que ahora la cantidad de nitrógeno carrier es aquella para mantener una relación molar MeOH: N<sub>2</sub> de 2:1, mientras que la de nitrógeno auxiliar es equimolar a la suma de metanol y nitrógeno carrier.
- *Preparación del baño para los condensadores, enrasado de la probeta de alimentación líquida y anotaciones iniciales.* En los ensayos con lecho fijo, estas tareas se mantienen.

Tras completar todas las tareas anteriores, se inicia la etapa de reacción desviando el flujo procedente del evaporador (mediante el giro de las válvulas V2, V3 y V4 en la Figura 6), y se establece tiempo cero. Durante la reacción, la válvula V4 envía la corriente de nitrógeno auxiliar hacia la campana de extracción. Una vez finaliza el ensayo, se apaga el horno y se giran de nuevo las válvulas V2, V3 y V4 para que la alimentación de metanol sea dirigida hacia la campana extractora y el nitrógeno auxiliar pase a través del reactor mientras en este disminuye su temperatura.

#### 2.2.4. Condiciones experimentales

La Tabla 3 resume el conjunto de ensayos realizados con reactor en configuración de lecho fijo. En estos, se fijan las condiciones experimentales descritas anteriormente (apartado 2.2.3) y se realizan experimentos modificando el tiempo de reacción (*time on stream*).

Tabla 3. Resumen de ensayos con reactor de lecho fijo.

Ensayo	1	2	3	4	5	6
<i>Time on stream (s)</i>	100	200	300	600	900	3600

## 2.3. Ensayos en reactor de lecho fluidizado de dos zonas

La aplicación al proceso MTO de la configuración de reactor en lecho fluidizado de dos zonas es una estrategia que se plantea para afrontar la desactivación del catalizador. Tal y como se ha comentado anteriormente, el lecho de dos zonas permite llevar a cabo la reacción y la regeneración del catalizador de manera simultánea, por lo que, podría permitir operar de forma continua sin que sea necesario detener el proceso para regenerar el lecho catalítico.

El desempeño del reactor fluidizado de dos zonas se ha evaluado mediante un estudio de la desactivación del catalizador y mediante un estudio paramétrico de variables. Además de estos, se ha realizado una comparación entre la configuración de dos zonas y la configuración de lecho fluidizado convencional, tanto desde el punto de vista de la producción de olefinas como de la desactivación del catalizador.

### 2.3.1. Descripción del sistema experimental

El sistema experimental en el que se han realizado los ensayos en configuración de reactor con lecho fluidizado de dos zonas es muy similar al presentado en el apartado 2.1 y se muestra de forma esquemática en la Figura 9.

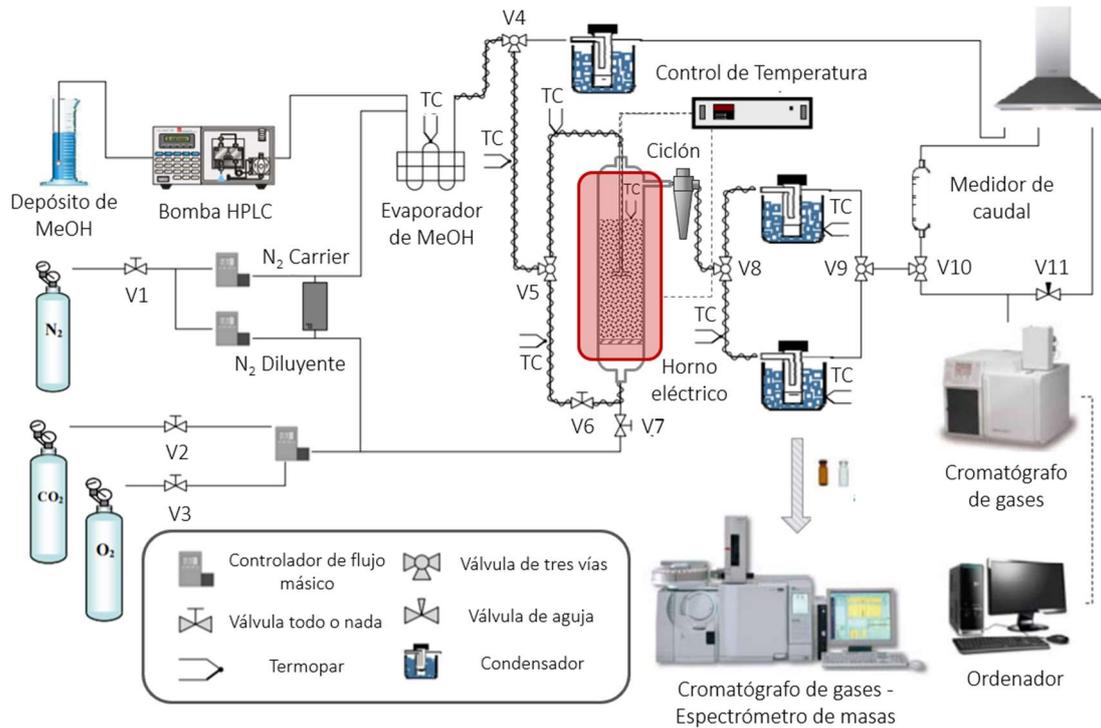


Figura 9. Representación esquemática del montaje experimental para los ensayos en reactor de lecho fluidizado de dos zonas.

La instalación es muy similar a la utilizada en los ensayos en lecho fluidizado convencional (Figura 3), con la peculiaridad de que existen dos líneas de alimentación al reactor. En este caso, la alimentación del metanol vaporizado se realiza mediante conmutación de la válvula V5, mientras que la alimentación de los gases de regeneración ( $O_2 + N_2$ ) se introduce a través de la apertura de la válvula V7. Adicionalmente, la válvula V6 realiza funciones de seguridad, impidiendo que ambas corrientes se mezclen.

### 2.3.2. Reactor en configuración de lecho fluidizado de dos zonas

El reactor que se ha utilizado en los ensayos de lecho fluidizado de dos zonas (*TZFBR*) es el mismo que para los ensayos en lecho fluidizado convencional (*CFBR*).

En configuración de lecho fluidizado de dos zonas, los gases se introducen por dos accesos. Por el acceso inferior del reactor se alimentan los gases de

regeneración ( $O_2$  como agente regenerante y  $N_2$  como agente fluidizante y diluyente), mientras que por el acceso superior se alimentan los gases de reacción (metanol vaporizado como reactivo,  $N_2$  como carrier y, en algunos ensayos, vapor de agua como coalimentación).

Esto se hace a través de una varilla distribuidora de gases que atraviesa el tapón de silicona, hecha de cuarzo con salida en forma de T y de 2 mm de diámetro interno. Dicha varilla, alimenta la mezcla reactiva hasta una altura modificable en el interior del lecho catalítico. Este punto de alimentación de la varilla se considera la *interzona*, es decir, la sección transversal que separa (de forma ficticia) las zonas de reacción y regeneración.

Los gases alimentados en la zona de regeneración ascienden hasta llegar a la zona de reacción, donde se mezclan con los alimentados por la varilla y continúan ascendiendo hasta salir por el acceso lateral del reactor. A la salida de éste se encuentra un ciclón, cuya función principal evitar que las partículas arrastradas del lecho lleguen a las tuberías, ocasionando problemas operacionales. Esto puede suceder como resultado de que, en los ensayos en configuración de lecho de dos zonas, el caudal de gas que



Figura 10. Esquema de reactor en configuración de lecho fluidizado de dos zonas.

abandona el reactor es la suma de los dos caudales alimentados (a las zonas de reacción + regeneración).

En la Figura 10 se muestra una representación esquemática del reactor en configuración de lecho fluidizado de dos zonas. El lecho catalítico está constituido por 21,0 g de catalizador zeolítico aglomerado con bentonita y alúmina que ocupa 9,0 cm de altura de lecho. De la misma forma que en otras configuraciones, el tapón de silicona está atravesado (además de por la varilla) por un termopar conectado al control de temperatura del horno.

### 2.3.3. Descripción de la metodología experimental

En estos ensayos, la etapa de reacción y regeneración se realiza de forma simultánea. Aún con esto, se debe asegurar que el catalizador regresa a las condiciones originales antes de realizar nuevos ensayos, por lo que tras la etapa de reacción se realiza una etapa de regeneración posterior.

#### ***Etapa de reacción***

La etapa de reacción es similar a la descrita en el apartado 2.1.3, y al igual que en este, se realizan una serie de tareas previas a la reacción.

- *Carga del catalizador en el reactor.* En estos ensayos, se cargan  $21,0 \pm 0,05$  g de catalizador, dividido entre  $8,0 \pm 0,05$  g ( $3,5 \pm 0,1$  cm) para la zona de reacción y  $13,0 \pm 0,05$  g ( $5,5 \pm 0,1$  cm) para la zona de regeneración. El resto de tareas se mantienen.
- *Calentamiento.* El calentamiento se mantiene con respecto a otras configuraciones.
- *Estabilización del flujo de metanol.* En estos ensayos, la estabilización también se realiza, pero la cantidad de metanol adicionada corresponde a un  $W/F_{MeOH}$  de  $22,17 \text{ g}_{cat} \cdot \text{mol}_{MeOH}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

- *Preparación del baño para los condensadores, enrasado de la probeta de alimentación líquida y anotaciones iniciales.* Se mantienen igual a las descritas en los ensayos para otras configuraciones.

Tras completar todas las tareas anteriores, se inicia la etapa de reacción desviando el flujo procedente del evaporador (mediante el giro de la válvula V4 en la Figura 9), se comienza a introducir el caudal de O<sub>2</sub> a la zona de regeneración y se establece tiempo cero. El procedimiento de cada ensayo, así como el muestreo, se realiza de forma similar al descrito en el apartado 2.1.3.

#### ***Etapa de regeneración***

Aunque la regeneración se realiza de forma simultánea a la reacción, al final de estos ensayos el catalizador presenta un alto grado de desactivación, por lo que es necesario realizar una etapa de regeneración para devolver a éste a su estado inicial y contabilizar la cantidad de productos carbonosos acumulados en el mismo. En esta etapa, se eliminan los productos carbonosos (en forma de coque depositado o de hidrocarburos bloqueando los poros de la zeolita) mediante la acción de O<sub>2</sub>. Como temperatura de regeneración se ha seleccionado 550 °C. La etapa de regeneración se ha llevado a cabo con el mismo caudal total que la etapa de reacción, pero con una corriente cuya composición está formada por un 2 % vol. de O<sub>2</sub> y un 98 % vol. de N<sub>2</sub>. La regeneración del catalizador se sigue de la misma forma que en apartados anteriores.

#### **2.3.4. Condiciones experimentales**

Las condiciones experimentales que se han seleccionado para estos ensayos se presentan a continuación, divididas en dos tipos de estudio principalmente.

***Estudio de formación y combustión de productos carbonosos***

Estos ensayos se han realizado para estudiar la formación y combustión de productos carbonosos en ausencia de coalimentación de agua. Para ello, se replican las condiciones experimentales en las zonas de reacción y regeneración, pero se opera con cada una de ellas individualmente (3,5 cm o 5,5 cm de altura de lecho respectivamente), lo que equivaldría a un lecho fluidizado convencional. El conjunto de ensayos realizados se recoge en la Tabla 4.

Tabla 4. Resumen de ensayos para el estudio de formación y combustión de coque con reactor de lecho fluidizado convencional.

<i>Grupo</i>	Ensayo	h (cm)	Temperatura (°C)	Caudal total <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> (STP)·min <sup>-1</sup> )	% O <sub>2</sub> <sup>1</sup>
<i>Formación de coque</i>	1	3,5	500	392,1	-
	2			394,4	4,0
<i>Combustión de coque</i>	3	5,5	500	409,3	7,5
	4			424,6	10,8

<sup>1</sup> Contribución volumétrica de oxígeno al caudal alimentado a la zona de regeneración.

<sup>2</sup> La relación molar es MeOH: N<sub>2</sub> de 2:1, salvo que se indique lo contrario.

Estos ensayos, además, permiten comparar el lecho fluidizado de dos zonas con el lecho fluidizado convencional. Pues en ellos también se analiza la evolución de los productos obtenidos con el tiempo.

***Efecto de las variables de operación***

Además de la formación y combustión de coque, existen multitud de variables que afectan al desempeño del reactor de dos zonas en el proceso MTO. A la hora de seleccionar las variables de estudio en el lecho de dos zonas, se debe tener en cuenta que, existe una fuerte dependencia entre muchas de las variables de operación. Por ejemplo, la velocidad reducida de

la zona de reacción depende de su equivalente en la zona de regeneración (puesto que los gases que se introducen en esta última, ascienden a la primera). Esta relación entre variables eleva el grado de dificultad del estudio, ya que al modificar algunas variables otras quedan sujetas a cambios.

Dicho esto, se ha considerado estudiar el efecto de las siguientes variables:

- i) Presencia o ausencia de coalimentación de agua.* La presencia de agua en el medio de reacción, que no procedente de la deshidratación del metanol, afecta a la desactivación del catalizador. Debido a esto, su estudio se ha considerado fundamental en un proceso en el que la desactivación es uno de los fenómenos más importantes.
- ii) Temperatura.* La temperatura no solo afecta al proceso en la zona de reacción (distribución de los productos y desactivación), sino que también lo hace en la zona de regeneración (velocidad de combustión de coque). Además, al no existir una frontera física entre ambas zonas, la temperatura a la que se encuentran éstas es la misma.
- iii) Caudal de oxígeno alimentado a la zona de regeneración.* Se considera uno de los parámetros más relevantes pues afecta de forma directa a la velocidad de combustión de coque en la zona de regeneración. Además, si el oxígeno alimentado no se consume completamente, puede ascender a la zona de reacción y reaccionar con los hidrocarburos producidos.

La Tabla 5 resume el conjunto de ensayos realizados para el estudio de variables con reactor en configuración de lecho fluidizado de dos zonas.

Tabla 5. Resumen de ensayos para el estudio de variables con reactor de lecho fluidizado de dos zonas.

Grupo	Ensayo	$u_r^{\text{reac}}$ (adim.)	$u_r^{\text{reg}}$ (adim.)	T (°C)	Caudal total (cm <sup>3</sup> (STP)·min <sup>-1</sup> )		% O <sub>2</sub> <sup>1</sup>	MeOH:H <sub>2</sub> O (ratio molar)
					Reac.	Rege.		
<i>Sin coalimentación de H<sub>2</sub>O</i>	1			500				
	2			550	801,4	409,3	7,5	
	3	2,5	1,5	500				-
	4			550	816,8	424,6	10,8	
<i>Con coalimentación de H<sub>2</sub>O</i>	8			350				
	9			400				
	10			450				
	11	4,1	1,5	500	1136,7	409,3	7,5	1:1
	12			550				
	13			600				
	14			500				
	15	4,1	1,5	550	1152,0	424,6	10,8	1:1
16			600					

<sup>1</sup> Contribución volumétrica de oxígeno al caudal alimentado a la zona de regeneración.

### 3. Métodos de caracterización del catalizador

La caracterización del catalizador es fundamental en un trabajo de Catálisis, pues ofrece información diversa y permite comprender cómo sucede el proceso en presencia del mismo. En este trabajo, la caracterización cobra especial interés por un doble motivo. Primero, permite conocer las propiedades y el estado inicial del catalizador y, segundo, ofrece información sobre el fenómeno de desactivación, de especial importancia en el proceso MTO.

### 3.1. Tamaño de partícula: Tamizado del catalizador

La caracterización del tamaño de partícula del catalizador se realiza por tamizado a través de una serie de mallas de distinto tamaño. Esto se hace con la finalidad de comprobar que la aglomeración de zeolita, aglomerante y óxido ha sido efectiva y que el tamaño del catalizador final es el adecuado para su uso en reactores de lecho fijo y fluidizado. Además, tras los ensayos de erosión se vuelve a tamizar la fracción de sólido introducida en el catalizador. De esta forma, es posible conocer el rendimiento obtenido en el proceso de aglomeración a cada tamaño de partícula.

### 3.2. Morfología y composición superficial: Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo

La microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (*Field emission scattering electron microscopy, SEM*) es una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra por medio de la interacción electrón-materia. Además, la emisión de campo permite conocer, de forma semicuantitativa, la composición superficial de la muestra por medio del análisis en determinadas zonas de la misma.

Para que el uso de la técnica sea posible, la muestra a analizar requiere de un pretratamiento. Si esta es no conductora, se recomienda recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que se cargue cuando se irradia con los electrones.

El equipo utilizado es un microscopio marca *MERLIN™*, modelo Carl Zeiss perteneciente al *Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI)* de la Universidad de Zaragoza, localizado en el edificio Torres Quevedo del Campus Río Ebro. Este permite observar hasta 0,8 nm de resolución espacial y cuenta con detector EDS para el análisis de la energía de rayos X.

Mediante la aplicación de esta técnica es posible observar la morfología del catalizador y, debido a que el proceso de aglomeración es de naturaleza física, la que poseen cada uno de los componentes que forman el aglomerado.

### 3.3. Ensayos de fluidización

Cuando se trabaja con reactores donde se pretende que el sólido adquiera comportamiento de fluido (reactores de lecho fluidizado), uno de los parámetros de mayor importancia es la *velocidad mínima de fluidización* ( $u_{mf}$ ). En estas condiciones, la velocidad del gas alimentado es tan elevada que su fuerza de empuje sobre el sólido se iguala al peso de éste por unidad de sección transversal del lecho.

En este trabajo, la velocidad mínima de fluidización se ha determinado por el método gráfico mediante ensayos a una temperatura intermedia (450 °C) de entre todas las probadas, con N<sub>2</sub> como agente fluidizante y con el reactor descrito en el apartado 2.1.2.

En los ensayos de fluidización, partiendo de un lecho completamente fluidizado, se ha disminuido de forma gradual el caudal de gas alimentado y se ha determinado la pérdida de carga por el sólido ( $\Delta P$ ) frente a la velocidad superficial del gas ( $u_o$ ). El punto de corte de la parte lineal de la curva anterior (zona de lecho fijo) con el valor máximo teórico de la pérdida de carga (peso del lecho dividido por área transversal) es la velocidad mínima de fluidización. La velocidad se ha expresado como caudal de gas medido en condiciones estándar por unidad de área ( $\text{cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ).

### 3.4. Superficie y estructura porosa: Adsorción de CO<sub>2</sub> y porosimetría de mercurio

El análisis de superficie y estructura porosa es una parte fundamental en la caracterización del catalizador, ya que es ésta la que proporciona la selectividad de forma a la zeolita. La técnica más común para este tipo de análisis es la adsorción de nitrógeno a 77 K, sin embargo, en este trabajo se ha realizado adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C, ya que la difusión del N<sub>2</sub> a 77 K en los poros de la zeolita es demasiado lenta. El CO<sub>2</sub> posee menor diámetro cinético que el N<sub>2</sub> (3,3 y 3,64 Å respectivamente [196,197]), lo que permite que se introduzca mejor en algunos de los microporos de la zeolita SAPO-34 (3,7 y 7,4 Å). El análisis de los datos se ha realizado por el método DFT (*Density Functional Theory*). El análisis se ha realizado en un equipo marca Quantachrome, modelo Autosorb iQ3 TPX con un desgasificador acoplado. Este equipo se localiza en el Laboratorio de Ingeniería de Reactores Químicos perteneciente al *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)*. Todas las muestras se desgasifican previamente a 120 °C durante 8 horas tras una rampa de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>.

Adicionalmente, la porosimetría de mercurio permite caracterizar aquellos poros mayores a 3,5 nm, que podrían estar presentes en los aglomerantes y los óxidos con los que se prepara el catalizador. Esta técnica se basa en introducir mercurio en los poros de una muestra sólida mediante incrementos de presión, de forma que es posible calcular el tamaño de los poros en función de la presión que se ejerce por medio de la ecuación de Washburn.

El equipo utilizado es un porosímetro de mercurio marca *Micrometrics*<sup>®</sup>, modelo Autopore IV localizado en el Laboratorio de Ingeniería de Reactores Químicos perteneciente al *Instituto de Investigación en Ingeniería de*

Aragón (I3A). Las muestras a analizar se desgasifican mediante el procedimiento descrito para el análisis por adsorción de CO<sub>2</sub>.

### 3.5. Composición química: Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (*X ray fluorescence*, XRF) consiste en la medida de la emisión fluorescente de rayos X generada al excitar una muestra con una fuente de este tipo de radiación.

Los análisis de fluorescencia se han realizado sobre el catalizador aglomerado mediante un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X con tubo de rodio (marca *Thermo Electron*, serie ARL, modelo ADVANT/XP), perteneciente al *Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI)* de la Universidad de Zaragoza, localizado en la Facultad de Ciencias del Campus de Plaza San Francisco.

Esta técnica proporciona un análisis semicuantitativo de la composición química del catalizador.

### 3.6. Cuantificación de carbono: Termogravimetría

La termogravimetría permite la cuantificación de las especies carbonosas contenidas en el catalizador tras los ensayos. Debido a que dichas especies son de diferente naturaleza (carbono molecular e hidrocarburos ligeros y pesados) el análisis se realiza en tres etapas bien diferenciadas. Primero, las muestras se someten a una corriente de gas inerte (N<sub>2</sub>) mientras se eleva la temperatura a 10 °C·min<sup>-1</sup> hasta 200 °C, con lo que se consigue eliminar del catalizador el agua retenida. Segundo, se mantiene tanto la rampa de calentamiento como la corriente de inerte hasta 750 °C, eliminándose las especies más volátiles. Finalmente, a la misma temperatura se alimenta una corriente de aire al 50 % (90 % N<sub>2</sub> y 10 % O<sub>2</sub>), mediante lo cual se consigue eliminar del catalizador las especies carbonosas restantes.

El procedimiento seguido en el análisis por termogravimetría se muestra en la Figura 11.

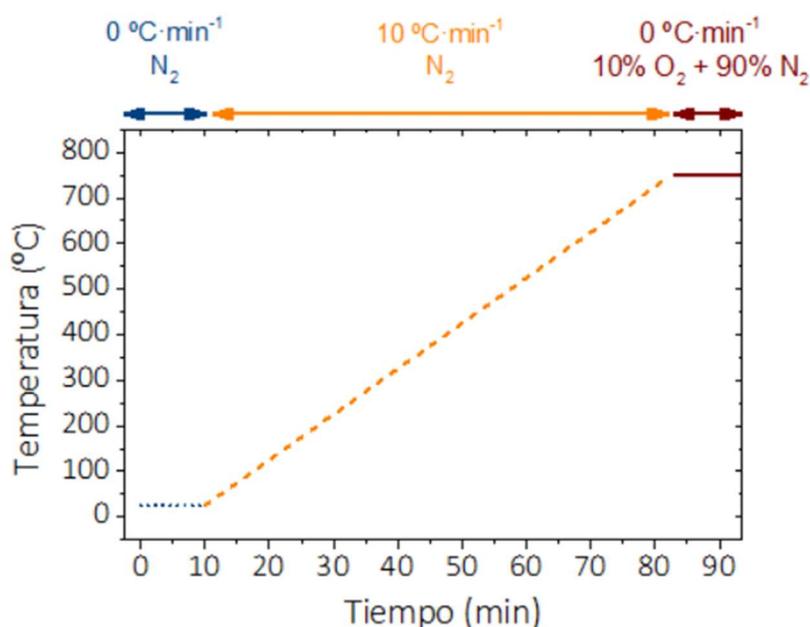


Figura 11. Método aplicado en los análisis de termogravimetría (caudal de gas total de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ).

El equipo utilizado para este análisis es de la marca Netzsch, modelo Libra F1, y está situado en el *Instituto de Carboquímica* (ICB).

### 3.7. Centros ácidos: Desorción de $\text{NH}_3$ a temperatura programada

La adsorción – desorción de amoníaco a temperatura programada se utiliza para determinar las propiedades ácidas de los sólidos, así como la fuerza y distribución de centros ácidos [37,80,198,199]. Cabe destacar que para este análisis se ha utilizado amoníaco y no piridina como adsorbato, debido al tamaño de algunos de los poros de la zeolita (aquellos con tamaño cercano a  $3,7 \text{ \AA}$ ). Esta elección radica en que el primero posee menor diámetro cinético ( $2,6 \text{ \AA}$ ), por lo que puede penetrar con mayor facilidad y no sufre de los problemas difusionales que sí sufre la segunda ( $5,7 \text{ \AA}$ ) [199–203].

El sistema experimental utilizado para llevar a cabo los ensayos de adsorción – desorción está conformado por un controlador de flujo másico para la alimentación de helio, dos borboteadores en serie que contienen una disolución de amoníaco en agua al 25% y se encuentran introducidos en un baño isotérmico a 0°C, un horno con control de temperatura y un espectrómetro de masas (marca *ThermoOnix Prolab*) para seguir la masa 16 en continuo. La Figura 12 muestra un esquema del sistema experimental.

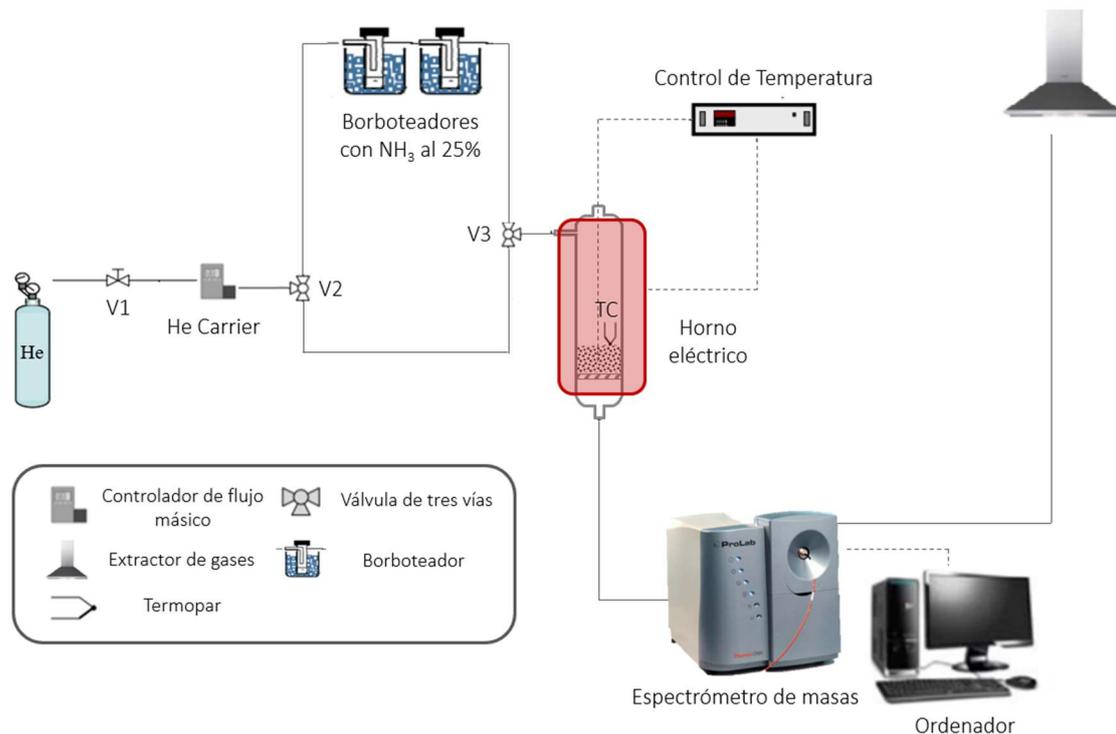


Figura 12. Representación esquemática del montaje experimental para los ensayos de adsorción – desorción de NH<sub>3</sub> a temperatura programada.

El método de análisis consiste en varias etapas consecutivas, cuyas fases se detallan a continuación.

- *Calentamiento.* En una etapa previa de calentamiento, se cargan 0,2 g de muestra en un reactor cilíndrico de cuarzo (1 cm de diámetro interior y 30 cm de altura) que opera en configuración de lecho fijo, se alimentan al reactor 15 cm<sup>3</sup> (STP)·min<sup>-1</sup> de He y se aumenta la temperatura hasta 100°C durante 15 min.

- *Etapa de adsorción.* En ésta se desvía la alimentación anterior hacia los borboteadores para que ésta se sature de amoníaco y atraviese la muestra, que se encuentra a 100°C. De esta forma, el amoníaco se adsorbe en los centros ácidos de la misma durante 25 min. A la salida del reactor, el espectrómetro de masas esta calibrado para seguir la masa 16 ( $\text{NH}_2^-$ ) y no la 17 ( $\text{NH}_3$ ) ya que ésta última podría confundirse con la 18 (agua), aunque la saturación de helio con amoníaco se lleva a cabo a 0°C para minimizar este efecto.
- *Estabilización.* En esta etapa, la corriente de helio dirigida a los borboteadores se desvía de nuevo hacia el reactor durante 55 min, manteniéndose la temperatura a 100°C. El objetivo es eliminar el  $\text{NH}_3$  fisisorbido en la muestra, asegurando que la concentración de centros ácidos calculada posteriormente corresponde a aquellos en los que el  $\text{NH}_3$  se quimisorbe.
- *Desorción.* Por último, se mantiene la alimentación de helio al reactor y se aumenta la temperatura desde 100°C hasta 500°C por medio de una rampa de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Un ejemplo del procedimiento anterior se representa de forma conjunta en la Figura 13. En ella se puede calcular el área para cada etapa.

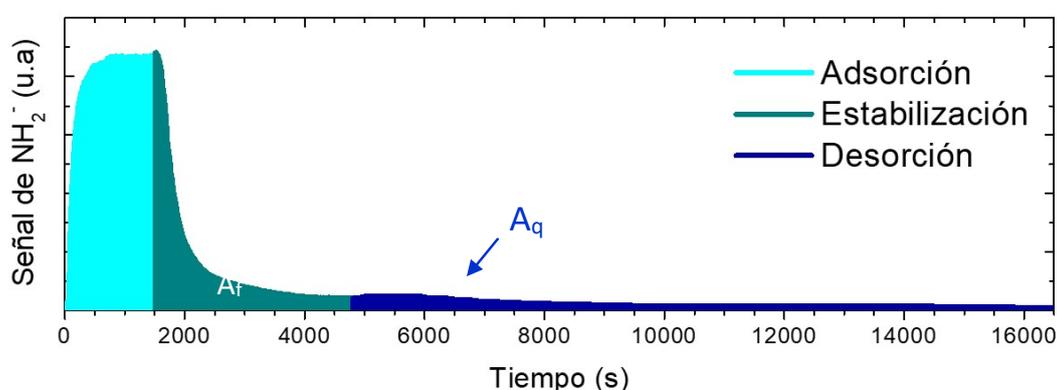


Figura 13. Señal de  $\text{NH}_2^-$  frente a tiempo en las etapas de adsorción, estabilización y desorción de amoníaco.

El área bajo la curva para las etapas de estabilización ( $A_f$ ) y desorción ( $A_q$ ) corresponde a la contribución de la *fisisorción* y la *quimisorción* respectivamente, ambas calculadas por integración gráfica. Adicionalmente, en la Figura 14 se representan las áreas utilizadas para el cálculo de la concentración de centros ácidos.

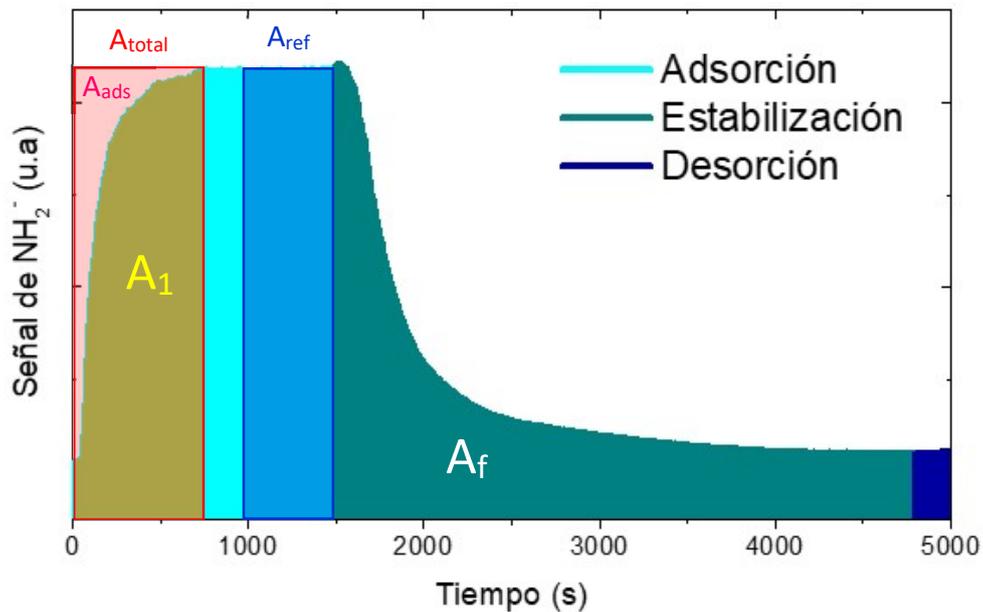


Figura 14. Señal de  $\text{NH}_2^-$  frente a tiempo y obtención de las áreas en las etapas de adsorción y estabilización.

De la etapa de adsorción se obtiene  $A_{total}$  (señal máxima, correspondiente a la corriente de helio saturado con  $\text{NH}_3$ , multiplicada por el tiempo en el que se alcanza la misma), el área bajo la curva  $A_1$  (obtenida mediante integración) y el área de amoníaco adsorbido  $A_{ads}$  (como diferencia entre éstas).

$$A_{total} \text{ (u. a)} = \text{Señal máxima (u. a)} \cdot \text{tiempo en el que se alcanza} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$A_{ads} = A_{total} - A_1 \quad (\text{Ec. 2})$$

Esta área  $A_{ads}$  corresponde a una cantidad de amoníaco adsorbido, cuyo valor se debe calcular mediante un factor de respuesta obtenido a través del área de referencia ( $A_{ref}$ ).

$$\text{Factor de respuesta} = FR \left( \frac{\text{mmol NH}_3}{\text{u.a}} \right) = \frac{\text{mmol NH}_3 \text{ en } 500 \text{ s}}{\text{Señal máxima (u.a)} \cdot 500 \text{ (s)}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Una vez conocidos los mmol de NH<sub>3</sub> adsorbidos, y la relación quimisorción /fisorción, es posible calcular la concentración de centros ácidos de la siguiente forma.

$$\text{Concentración total de centros ácidos} = A_{ads} \cdot FR \cdot \frac{A_q}{A_q + A_f} \quad (\text{Ec. 4})$$

Adicionalmente, en la Figura 15 se representan la señal y la temperatura frente al tiempo para la etapa de desorción.

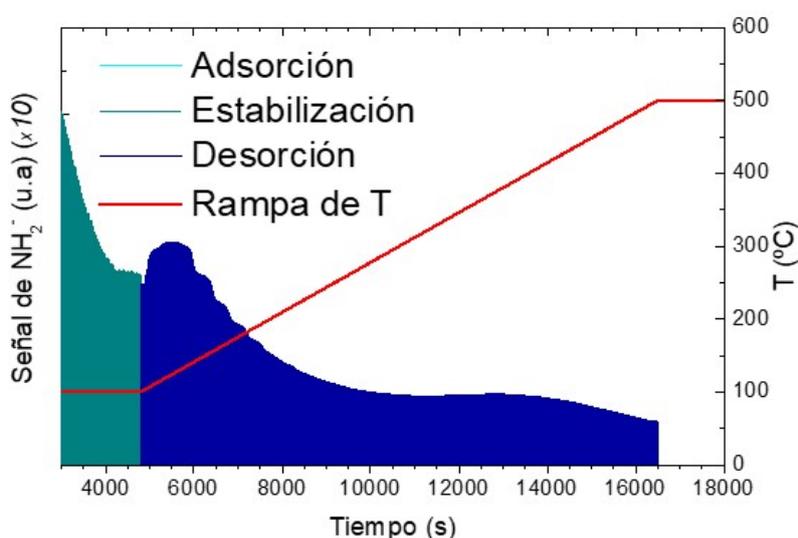


Figura 15. Señal de NH<sub>2</sub><sup>-</sup> y rampa de temperatura frente a tiempo en la etapa de desorción de amoníaco.

A partir de la curva de desorción frente a tiempo se pueden clasificar los centros ácidos que posee el sólido, según los picos de dicha curva aparezcan entre 100 y 300 °C (*débiles*) o entre 300 y 500 °C (*fuertes*). En el caso de la Figura 15, los centros ácidos débiles se encuentran entre 100 y 200°C y los fuertes entre 325 y 475 °C, siendo la concentración de los primeros mayor que la de los últimos.

Para cuantificar cada uno de estos centros ácidos es necesario descomponer cada pico en picos individuales que se asume tienen

distribución normal, es decir, deconvolucionar. Un ejemplo se muestra en la Figura 16.

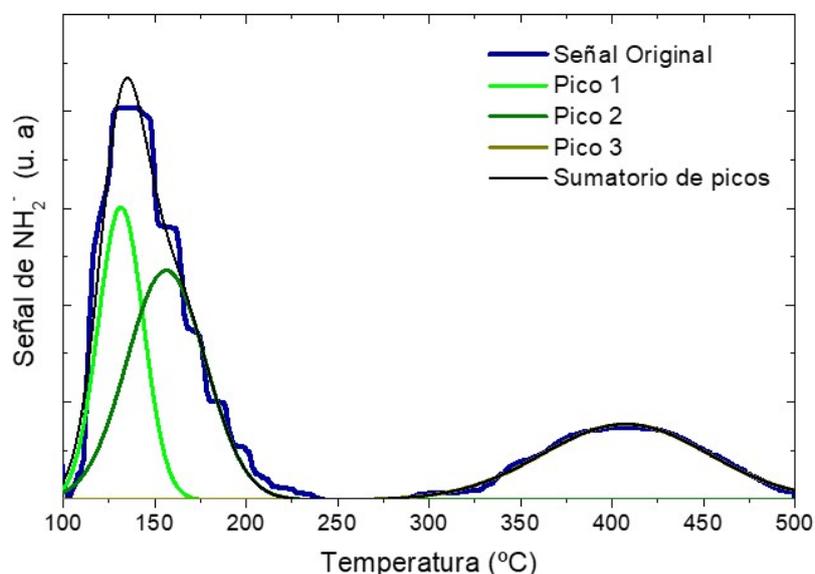


Figura 16. Señal de  $\text{NH}_2^-$  frente a la temperatura. Representación de la deconvolución de picos en la desorción de amoníaco.

En este caso, el primer pico obtenido en la curva original es composición de dos centros ácidos débiles, uno a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  y otro a  $155\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que el segundo consta de un único centro ácido fuerte obtenido a  $405\text{ }^\circ\text{C}$ . Mediante los cálculos descritos anteriormente, es posible calcular las áreas y la concentración de centros ácidos de cada tipo. Estos resultados se agrupan en la Tabla 6.

Tabla 6. Identificación y cuantificación de los centros ácidos.

Tipo de CA	T ( $^\circ\text{C}$ )	Área (u.a)	Concentración de CA ( $\text{mmol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
<i>Débil</i>	130	$9,4 \cdot 10^{-8}$	0,52
<i>Débil</i>	155	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,70
<i>Fuerte</i>	405	$8,9 \cdot 10^{-8}$	0,49

En el ejemplo anterior, el factor de respuesta obtenido es  $4,06 \cdot 10^4$  y la contribución de la fisisorción es del 64%, mientras que la quimisorción corresponde al 36% del  $\text{NH}_3$  adsorbido.

# *Capítulo 3*

## REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO



## CAPÍTULO 3: REACTOR DE LECHO

### FLUIDIZADO – ESTUDIO DE VARIABLES

Este capítulo contiene los resultados derivados de los ensayos con reactor de lecho fluidizado convencional (*CFBR*). Se presenta también la caracterización inicial de catalizador utilizado en este reactor y en los que se describirán en los siguientes capítulos.

#### 1. Caracterización inicial del catalizador

El catalizador se ha caracterizado por medio de las técnicas descritas en el apartado 3 del capítulo anterior. Los resultados de esta caracterización se agrupan en el presente apartado, divididos entre resultados de la aglomeración y resultados físico – químicos.

##### 1.1. Resultados de aglomeración

Los resultados obtenidos en el estudio de aglomeración se muestran a continuación, tanto lo referente a la selección de aglomerantes y óxidos como los ensayos de erosión sobre el catalizador seleccionado.

###### 1.1.1. Selección de aglomerante y óxido

Se ha considerado que la aglomeración entre la zeolita, cada aglomerante y cada óxido es efectiva si se obtiene un catalizador con un tamaño de partícula entre 160 y 315  $\mu\text{m}$ . La fracción de catalizador obtenida en dicho intervalo de tamaño de partícula tras la aglomeración con cada una de las composiciones estudiadas se muestra en la Tabla 7.

## Capítulo 3: Reactor de lecho fluidizado

Tabla 7. Fracción de catalizador obtenida en el intervalo de tamaño de partícula deseado tras el proceso de aglomeración.

Zeolita	Aglomerantes					Óxidos		% Masa (160-315 $\mu\text{m}$ )
	Bent.	Atalp.	Sep.	Mont.	Bohe.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
SAPO-34	30	-	-	-	-	-	-	75,3
	-	30	-	-	-	-	-	0
	-	-	30	-	-	20	-	0
	-	-	-	30	-	-	-	0
	-	-	-	-	30	-	-	0
	30	-	-	-	-	-	-	56,5
	-	30	-	-	-	-	-	0
	-	-	30	-	-	-	20	0
	-	-	-	30	-	-	-	0
	-	-	-	-	30	-	-	0
20	60	-	-	-	-	-	-	65,8
35	45	-	-	-	-	20	-	58,6
65	15	-	-	-	-	-	-	62,1

La aglomeración solo resulta efectiva con bentonita como aglomerante, obteniéndose en todos los casos más del 50 % de la masa del catalizador en el intervalo de tamaño de partículas deseado. Respecto a los óxidos estudiados, la aglomeración es efectiva tanto con alúmina como con sílice, aunque con la primera se obtiene mayor porcentaje de sólido en el tamaño deseado. De todas las composiciones con las que se consigue aglomerar el catalizador, la que mayor fracción proporciona para un tamaño de 160 – 315  $\mu\text{m}$  es 50 % SAPO-34, 30 % bentonita y 20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dicha composición se selecciona como óptima y sobre ella se realiza el ensayo de erosión del catalizador.

### 1.1.2. Ensayos de resistencia mecánica y erosión

El ensayo de erosión se realiza a 500 °C, con N<sub>2</sub> como gas de fluidización,  $u_r = 2$  y durante 24 horas. La Tabla 8 muestra la distribución de tamaño de partícula obtenida tras la aglomeración y tras el ensayo de erosión. Este último se ha realizado solo sobre la fracción 160 – 315  $\mu\text{m}$  del catalizador.

Tabla 8. Distribución de tamaño de partícula del catalizador antes y después del ensayo de erosión.

Tamaño de partícula	< 45	45 - 106	106 - 160	160 - 315
Tras la aglomeración	0,6 %	6,5 %	17,6 %	75,3 %
Tras el ensayo de erosión	3,7 %	8,0 %	19,8 %	68,5 %

La distribución de tamaño de partícula se modifica durante la fluidización. Tras 24 horas, el porcentaje de partículas por debajo de 160  $\mu\text{m}$  se ha incrementado un 6,8 %. Sin embargo, para tiempos superiores no se observa reducción adicional en el resto del catalizador (menos del 0,1 % en las siguientes 48 horas de operación).

## 1.2. Caracterización de propiedades físico-químicas

A continuación, se detalla la caracterización físico – química de las propiedades del catalizador. Éstas son: comportamiento fluidodinámico, estructura porosa, morfología, composición química y acidez.

### 1.2.1. Comportamiento fluidodinámico

El comportamiento fluidodinámico del catalizador en el lecho se describe por medio del cálculo de la velocidad mínima de fluidización. Ésta se ha obtenido de forma gráfica según se muestra en la Figura 17 para el

catalizador aglomerado (izquierda) y para el catalizador tras el ensayo de erosión (derecha).

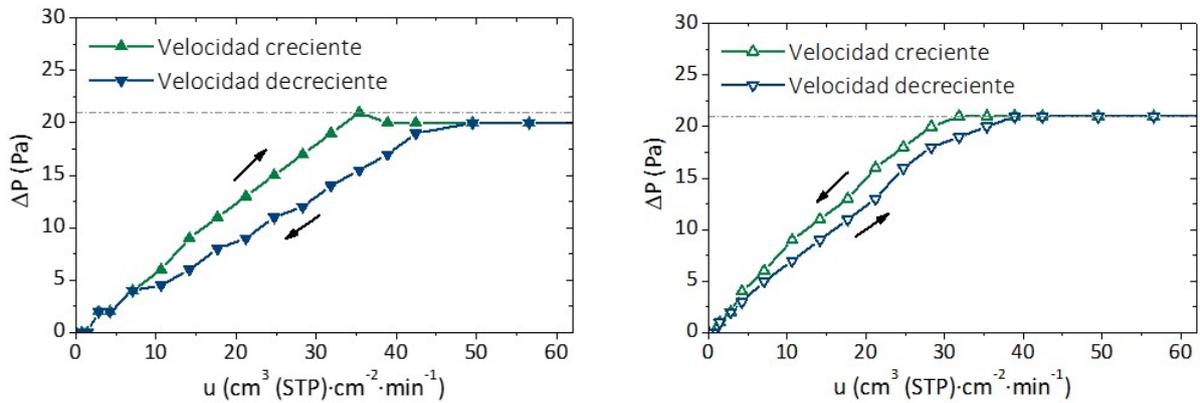


Figura 17. Caída de presión vs velocidad del gas para el catalizador aglomerado (izquierda) y tras el ensayo de erosión (derecha).

Al disminuir la velocidad del gas, la velocidad de mínima fluidización que se obtiene corresponde a  $45,7 \text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$  para el catalizador aglomerado. Tras el ensayo de erosión, esta velocidad disminuye a  $38,6 \text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$  como resultado del redondeo de las partículas tras los choques entre ellas y con la pared del reactor.

### 1.2.2. Estructura porosa

La caracterización de la estructura porosa, tanto del catalizador como de sus componentes, se hace a través de adsorción de  $\text{CO}_2$ , tal y como se ha descrito en el capítulo 2.

La Tabla 9 recoge los resultados obtenidos en la caracterización del área superficial y volumen de microporo para el catalizador y sus componentes, así como una comparación con los que tendría teóricamente, como suma ponderada de sus compuestos, para la proporción zeolita /bentonita /alúmina seleccionada.

Tabla 9. Área superficial y estructura porosa de las muestras.

Muestra	HSAPO-34	Bentonita	Alúmina	Catalizador fresco	Teórico 50/30/20
$S_{CO_2}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	1272	93	193	663	702
$V_{\mu p}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	0,38	0,04	0,05	0,18	0,21

Como se puede observar, la zeolita SAPO-34 posee elevada área superficial ( $1272 m^2 \cdot g^{-1}$ ), a diferencia de la bentonita o la alúmina ( $93$  y  $193 m^2 \cdot g^{-1}$  respectivamente). Tras la aglomeración, el catalizador resultante de la mezcla física de estos tres materiales presenta un área de  $663 m^2 \cdot g^{-1}$ , valor muy cercano al teórico para la relación másica 50/30/20 de los mismos ( $702 m^2 \cdot g^{-1}$ ). Respecto al volumen de microporo, la tendencia es similar a la observada para el área superficial. En este caso, la zeolita cuenta con  $0,38 cm^3 \cdot g^{-1}$  de microporos, mientras que la bentonita y la alúmina poseen  $0,04$  y  $0,05 cm^3 \cdot g^{-1}$  respectivamente. Esto hace que el catalizador aglomerado tenga un volumen de microporos de  $0,18 cm^3 \cdot g^{-1}$ , similar a los  $0,21 cm^3 \cdot g^{-1}$  teóricos.

Adicionalmente, y debido a que la selectividad de forma es una de las cualidades más importantes de las zeolitas, es relevante conocer el tamaño de los poros del catalizador aglomerado. Para ello, en la Figura 18 se muestra su distribución del tamaño de poro, obtenida por adsorción de  $CO_2$ .

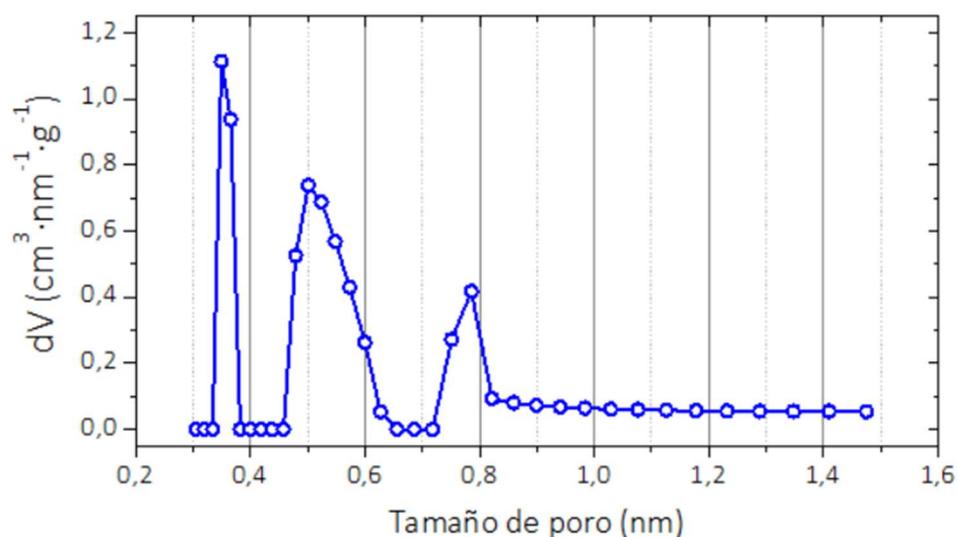


Figura 18. Distribución de tamaño de poro para el catalizador aglomerado por adsorción de CO<sub>2</sub>.

Como se puede observar, los microporos del catalizador se distribuyen en tres intervalos, centrados en 0,35, 0,5 y 0,79 nm. Tanto los poros de 0,35 nm como los de 0,79 nm coinciden en tamaño con el esperado para una zeolita con estructura tipo chabazita (CHA) [204,205]. Los poros de tamaño intermedio (0,5 nm) podrían corresponder a microporos presentes en la alúmina o en la bentonita, ya que ambas poseen cierto volumen de microporos (Tabla 9). Sin embargo, de la primera se espera que tenga una estructura mesoporosa bien definida mientras que la segunda podría estar formada por una estructura amorfa con poros que podrían incluir micro, meso y macroporos.

Debido a que rango de trabajo de la adsorción de CO<sub>2</sub> está limitado a los microporos, para conocer si existen poros mayores a 2 nm se precisa de técnicas adicionales. Se ha utilizado la porosimetría de mercurio para complementar la distribución de tamaño de poros, ya que ésta permite conocer la distribución en el rango de los mesoporos y los macroporos.

Los resultados de caracterización por porosimetría de mercurio se muestran en la Figura 19.

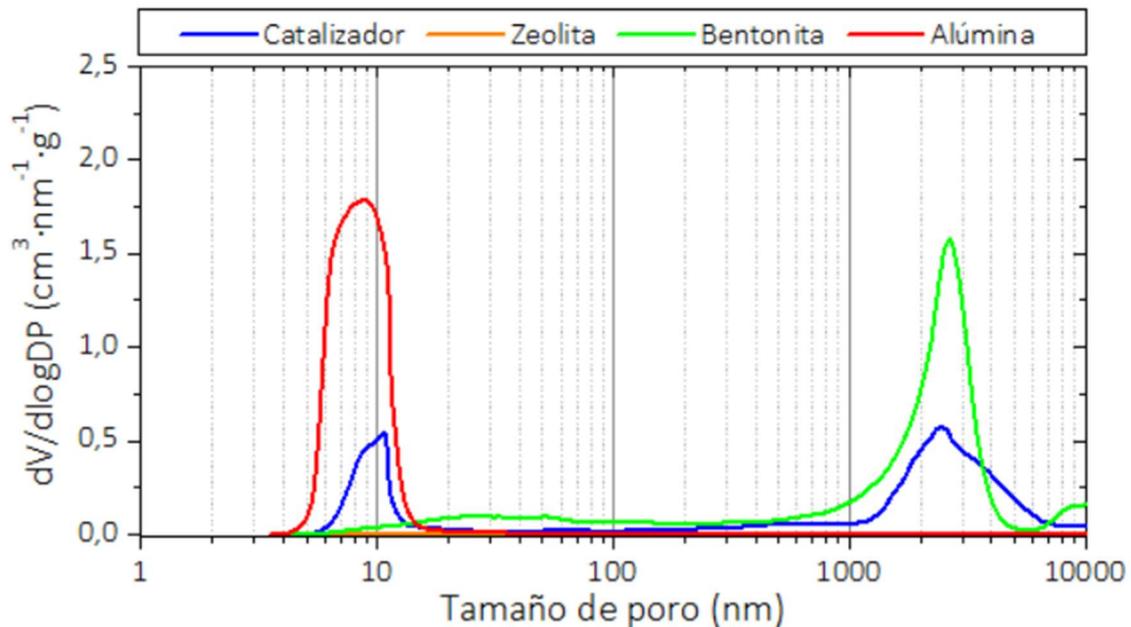


Figura 19. Distribución de tamaño de poro para el catalizador aglomerado y sus componentes por porosimetría de mercurio.

Según estos resultados, la zeolita no presenta poros mayores a 3,5 nm (límite inferior de la técnica), algo que era de esperar por el tipo de estructura CHA que posee. Por su parte, la bentonita tiene una estructura amorfa y con gran dispersión de tamaños de poro, desde mesoporos (7 – 50 nm) hasta macroporos (50 nm – 5  $\mu\text{m}$ ). Por último, la alúmina cuenta con cierta contribución microporosa, pero la mayoría de sus poros se encuentran en el rango de los mesoporos (9 nm).

### 1.2.3. Morfología y composición

Una vez conocida la estructura interior del catalizador, se realiza la caracterización de la morfología y del aspecto macroscópico por SEM. Estos resultados se muestran agrupados en la Figura 20.

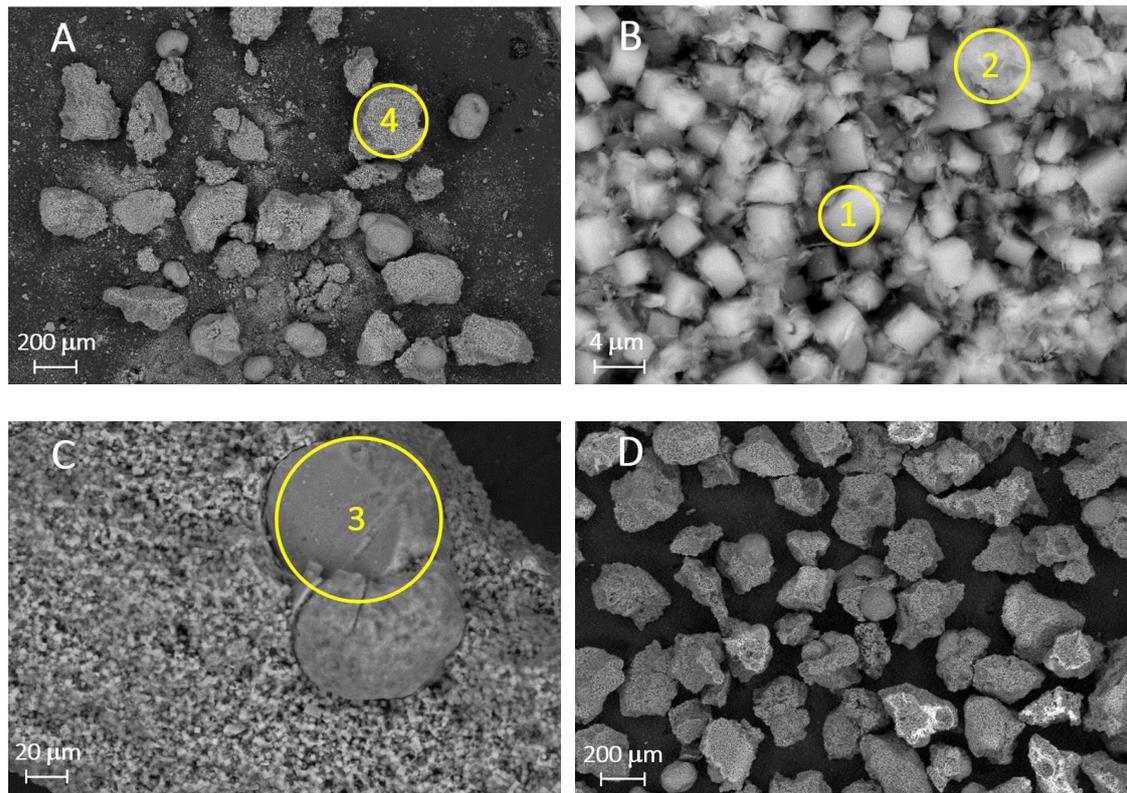


Figura 20. Imágenes por SEM del catalizador aglomerado (A, B y C) y tras el ensayo de erosión (D).

Las imágenes por SEM de la Figura 20 muestran la aglomeración física de los tres componentes que forman el catalizador. En éstas, es posible diferenciar las partículas de zeolita por su forma de prisma rectangular (Figura 20 B, zona 1) y las partículas de bentonita por su forma de sábana (Figura 20 B, zona 2). Ambos materiales se unen físicamente entre ellos, formando aglomerados, y con esferas de alúmina de entre 50 y 250 μm (Figura 20 C, zona 3) dando lugar a las partículas del catalizador.

Adicionalmente, es posible comparar las partículas de catalizador aglomerado (Figura 20 A, B y C) con las del catalizador sometido al ensayo de erosión (Figura 20 D). En dicha comparación se puede observar que no existe un cambio físico entre aglomerados, ya que las uniones zeolita – bentonita con alúmina se mantienen. Sin embargo, tras la preparación de las muestras para SEM, aquella del catalizador aglomerado (Figura 20 A)

sufre el desprendimiento de las fracciones más finas, mientras que la sometida al ensayo de erosión (Figura 20 D) mantiene intactas sus partículas.

La caracterización por FESEM permite, además de observar la morfología de las partículas, realizar un análisis de composición superficial. Para ello, se seleccionan las zonas marcadas en la Figura 20 y se analiza su composición química. Los resultados obtenidos se presentan agrupados en la Tabla 10.

Tabla 10. Composición superficial elemental de las muestras por FESEM (valores expresados en porcentaje en peso).

Muestra	Referencia Figura 20	O	Al	Si	P	Fe	Otros
SAPO-34	B (zona 1)	54,4	17,7	10,0	14,7	1,2	2,0
Bentonita	B (zona 2)	29,3	12,9	32,0	3,0	20,8	2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C (zona 3)	43,9	54,0	2,1	0,0	0,0	0,0
Catalizador aglomerado	A (zona 4)	43,4	22,8	14,6	10,8	6,6	1,8
Catalizador aglomerado	Teórico 50/30/20	44,8	23,5	15,0	8,2	6,8	1,6

El análisis de cada una de las zonas observadas permite conocer la composición de cada uno de los componentes que forman el catalizador. Así, la zeolita SAPO-34 está formada por óxidos de silicio, aluminio y fósforo, y posee una relación Si/Al superficial de 0,56, la bentonita está formada por óxidos de silicio, aluminio y hierro y la alúmina por óxido de aluminio. Respecto al catalizador aglomerado, su composición está formada por óxidos de silicio, aluminio, fósforo y hierro, ya que es resultado de un proceso de unión física entre los tres sólidos anteriores. Además, es posible calcular la composición teórica para una relación en peso 50/30/20 de sus componentes, la cual se encuentra próxima a la obtenida por FESEM.

El análisis de composición superficial se puede complementar con la caracterización por XRF, cuyos resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Composición elemental del catalizador aglomerado obtenida por XRF (valores expresados en porcentaje en peso).

<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>Fe</i>	<i>Otros</i>
51,0	0,4	0,5	23,2	12,5	11,1	1,0	0,3

El catalizador está formado por óxidos de silicio, aluminio y fósforo principalmente. Esta composición obtenida por XRF se puede comparar con la obtenida superficialmente por FESEM, y cuyas discrepancias principales se encuentran en el oxígeno (51,0 vs 43,4) y en el hierro (1,0 vs 6,6). Estas diferencias podrían atribuirse a la limitación de las técnicas, pues el análisis por FESEM se limita a la superficie de las partículas y el análisis por XRF es de carácter semicuantitativo.

#### 1.2.4. Propiedades ácidas

Tal y como se ha comentado anteriormente, la capacidad de transformar el metanol en hidrocarburos está fuertemente relacionada con la acidez del catalizador [114,198,206–208]. Ésta se analiza a través de la desorción de amoníaco a temperatura programada [48,209,210]. La Figura 21 muestra el espectro de TPD de NH<sub>3</sub> de la acidez del catalizador y de cada uno de sus componentes.

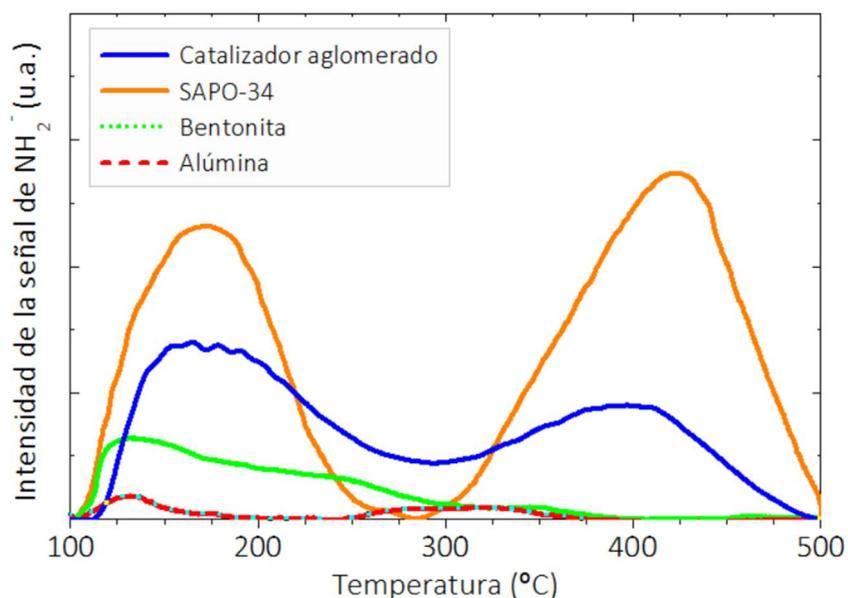


Figura 21. Intensidad de la señal de  $\text{NH}_2^-$  vs temperatura en el análisis por TPD de  $\text{NH}_3$  para el catalizador y sus componentes.

Como era de esperar, la zeolita HSAPO-34 presenta elevada acidez tanto débil como fuerte, con picos bien definidos a 175 y a 425 °C. En cuanto a la bentonita y a la alúmina, ambas muestran acidez de tipo débil, con centros ácidos a 130 y 250 °C para la primera y a 130 °C para la segunda, y algo de acidez fuerte, con picos a 350 y 315 °C, respectivamente.

Al realizarse la aglomeración, se obtiene un catalizador cuya acidez resultante proviene de la contribución de cada uno de sus componentes. Por ello el catalizador aglomerado muestra centros ácidos débiles, entre 150 y 250 °C, y centros ácidos fuertes, entre 325 y 450 °C. Adicionalmente, es posible observar cierta acidez intermedia (en torno a 300 °C), lo que podría deberse a fenómenos de intercambio iónico entre la zeolita y la bentonita, tal y como algunos autores sugieren [211–213].

A partir de los espectros de TPD se ha calculado la concentración de centros ácidos, mediante el procedimiento descrito en el apartado 3.1.7 del capítulo 2. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Concentración de centros ácidos del catalizador aglomerado y sus componentes por TPD de  $\text{NH}_3$ .

Acidez (mmol $\text{NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	SAPO-34	Bentonita	Alúmina	Catalizador aglomerado	Teórica 50/30/20
<i>Débil (&lt; 300 °C)</i>	6,53	2,61	0,31	5,31	4,12
<i>Fuerte (&gt; 300 °C)</i>	8,97	0,08	0,07	3,61	4,49

La concentración medida de centros ácidos del catalizador aglomerado difiere de la calculada teóricamente (para una relación en peso de 50/30/20), siendo la primera mayor para los centros ácidos débiles y la segunda mayor para los centros ácidos fuertes.

Esta discrepancia podría deberse a la neutralización de los centros ácidos de la zeolita por intercambio iónico con los iones del aglomerante, generando así centros ácidos débiles en la bentonita. Sin embargo, si se tiene en cuenta la acidez total, los valores medidos y calculados son próximos entre sí (8,92 y 8,61 respectivamente).

## 2. Estudio del efecto de variables de operación

Una vez caracterizado el catalizador, se comprueba cuál es su desempeño en reacción para el proceso MTO con reactor de lecho fluidizado. Adicionalmente, se estudiará el efecto que la temperatura y la dilución del metanol tienen sobre el rendimiento a los productos de reacción y la desactivación.

### 2.1. Efecto de la temperatura

Se han realizado ensayos a cuatro temperaturas: 400, 450, 500 y 550 °C, en los cuales se analiza la distribución de productos inicial, la evolución del rendimiento a los principales productos y la estabilidad del catalizador.

Cuando el catalizador es activo para el proceso MTO (tiempos de reacción de 3 min), se obtienen olefinas, otros hidrocarburos y coque. La distribución de estos en función de la temperatura se muestra en la Figura 22.

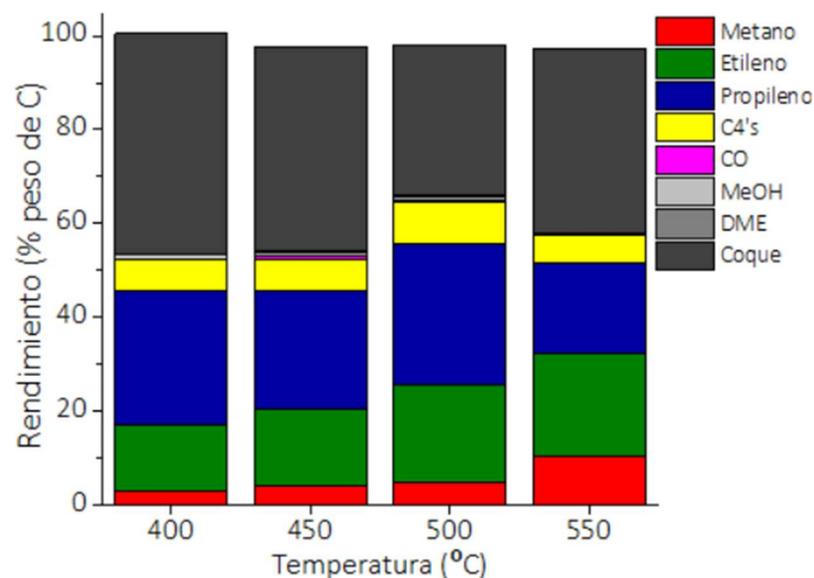


Figura 22. Distribución inicial de productos vs temperatura (TOS = 3 min, MeOH: N<sub>2</sub> = 2:1).

En los primeros 3 minutos de reacción los principales productos que se obtienen son olefinas, con rendimientos entre 41,1 y 51,1 %, y coque, entre 32,1 y 46,8 %. Al aumentar la temperatura, se produce un aumento en los rendimientos a propileno, CO<sub>x</sub> y C<sub>4</sub>'s, los cuales muestran un máximo a 500 °C y luego disminuyen. Por otra parte, los rendimientos a etileno, metano y etano aumentan con la temperatura. El rendimiento a coque presenta una tendencia diferente, pues se obtiene un mínimo en su rendimiento (32,1 %) a 500 °C. Este efecto puede atribuirse a dos mecanismos competitivos de desactivación: *i*) bloqueo de poros, favorecido a temperaturas inferiores y *ii*) formación de carbono sobre los centros ácidos, favorecido a temperaturas superiores [34,36,112,214,215]. La tendencia que tiene el catalizador estudiado a formar coque es elevada, lo que podría explicarse como resultado de que la acidez del catalizador preparado también lo es.

La distribución de productos obtenida a tiempos cortos no se mantiene constante, sino que evoluciona durante los siguientes minutos. Esta evolución se muestra en la Figura 23 a través del cambio en el rendimiento a los principales productos de reacción (olefinas y CH<sub>4</sub> + CO).

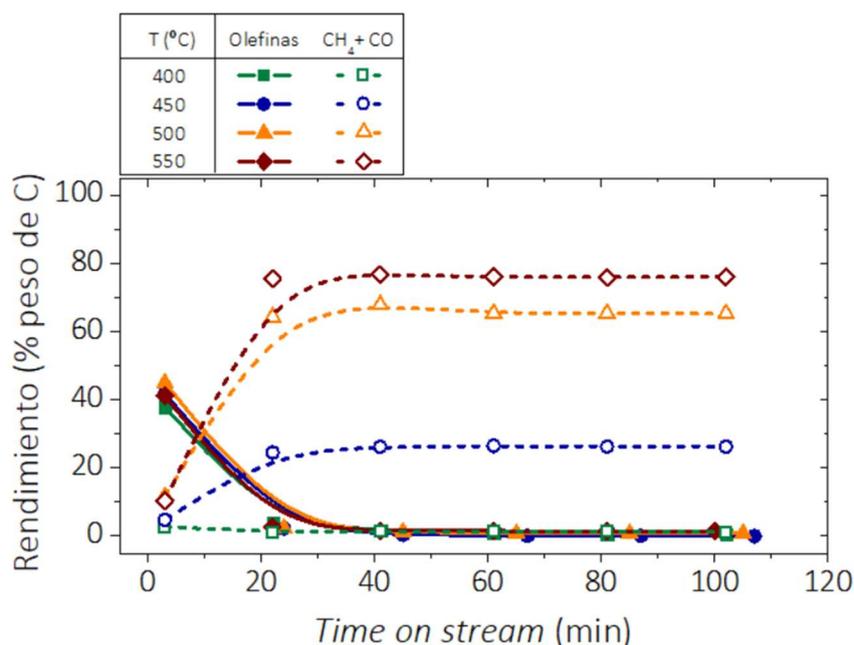


Figura 23. Evolución de rendimiento vs temperatura (MeOH: N<sub>2</sub> = 2:1).

Conforme la reacción progresa, la fuerte tendencia del catalizador a formar coque hace que éste se desactive y pierda la capacidad de transformar el metanol en olefinas, lo que conlleva una caída en su rendimiento del 40 % a menos del 5 % en 20 min, para todas las temperaturas estudiadas. Simultáneamente, el rendimiento a CH<sub>4</sub> y CO aumenta con el tiempo, fruto de un mecanismo secundario, favorecido a temperaturas superiores, que transforma el metanol y el DME en estos.

Experimentos adicionales revelaron que el citado mecanismo secundario no es observable si no se dan simultáneamente temperatura superior a 400 °C y que el catalizador se encuentre desactivado [88,216–218]. En estos ensayos, se replicaron las condiciones descritas anteriormente (500 °C, MeOH: N<sub>2</sub> = 2:1, u<sub>r</sub> = 2) pero no se trabajó con el catalizador preparado, sino

con SiC en configuración de lecho fluidizado. Los resultados obtenidos en estos ensayos se agrupan en la Tabla 13.

Tabla 13. Conversión y rendimiento a CH<sub>4</sub>, CO, DME y MeOH vs temperatura para un catalizador totalmente desactivado (*TOS* > 120 min) y un inerte (SiC).

Sólido	T (°C)	Conversión (%)	Rendimiento (%)			
			CH <sub>4</sub>	CO	DME	MeOH
Catalizador	400	12,3	< 1	< 1	52,4	35,3
	450	35,4	18,8	7,5	33,0	31,6
	500	49,8	30,2	17,9	27,5	22,8
	550	82,4	48,0	17,8	1,8	15,8
SiC	500	< 1	< 1	< 1	< 1	> 99

La evolución de los rendimientos se debe a un cambio en la actividad del catalizador, lo que también se traduce en la evolución de la conversión. Esta evolución se muestra en la Figura 24.

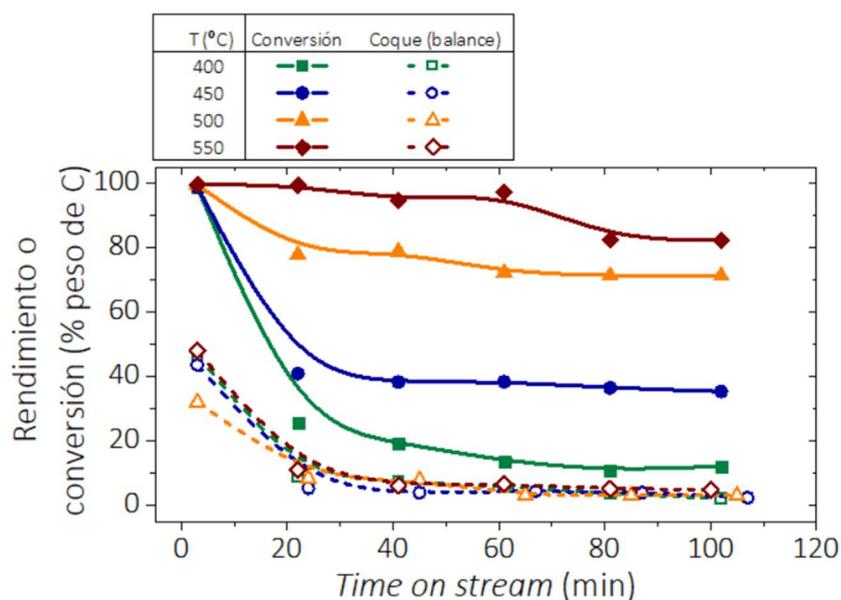


Figura 24. Evolución de conversión y rendimiento a coque vs temperatura (MeOH: N<sub>2</sub> = 2:1).

Debido a que existen dos mecanismos involucrados, la distribución de productos cambia con el estado de desactivación del catalizador. Mientras el catalizador es activo para la producción de olefinas (tiempos cortos de

reacción), la conversión es cercana al 100 % y no se ve afectada por la temperatura. Conforme el catalizador se desactiva, la conversión cae y se estabiliza en valores inferiores (debidos al mecanismo secundario), muy dependientes de la temperatura: son cercanos al 10 % a 400 °C y están por encima del 80 % a 550 °C. Por otro lado, el rendimiento a coque también evoluciona con el tiempo de operación, disminuyendo a causa de la saturación de coque en el catalizador. Esta evolución, sin embargo, no depende de la temperatura o es tan rápida que no es posible observar diferencias para un muestreo cada 20 min.

## 2.2. Efecto de la dilución con nitrógeno

El efecto de la dilución con nitrógeno se estudia manteniendo 500 °C como temperatura de trabajo y modificando la ratio molar MeOH: N<sub>2</sub> en la alimentación. La Figura 25 muestra la distribución de productos obtenidos a tiempos cortos de reacción (3 min).

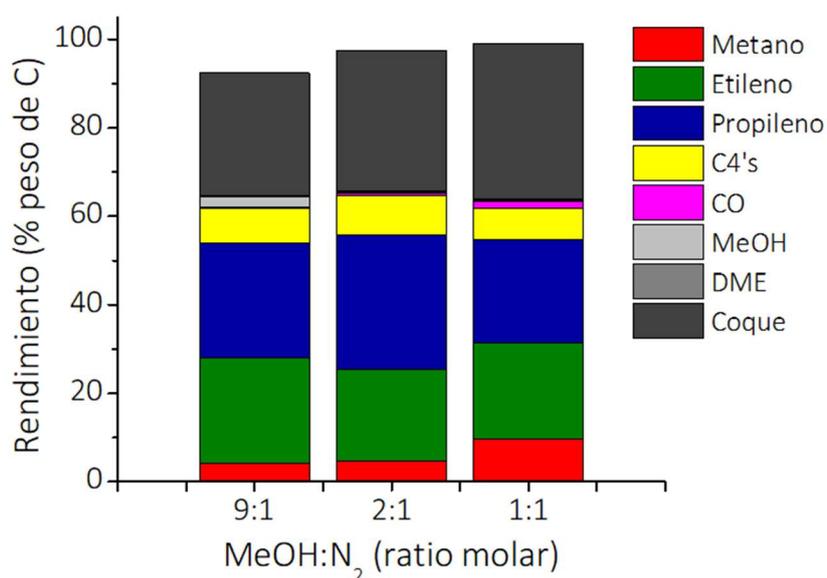


Figura 25. Distribución inicial de productos vs ratio MeOH: N<sub>2</sub> en la alimentación (*TOS* = 3 min, 500 °C).

Al comenzar la reacción, los principales productos que se obtienen son olefinas, con rendimientos entre 45,5 y 51,1 %, y coque, entre 27,8 y 35,1

%). Al aumentar la dilución de metanol, se produce un aumento en los rendimientos a propileno,  $\text{CO}_x$  y  $\text{C}_4$ 's, los cuales muestran un máximo para 2:1 y luego disminuyen. Por otro lado, el rendimiento a etileno, metano y etano muestran un mínimo para la ratio 2:1. El rendimiento a coque no sigue esta tendencia, pues su rendimiento aumenta con la dilución. Esto podría atribuirse a la existencia de dos mecanismos diferentes de formación de hidrocarburos, tal y como sugiere el *mecanismo de doble ciclo* propuesto por otros autores [167,186,219–225].

La distribución de productos se ve modificada conforme el catalizador se desactiva. Esta evolución se muestra en la Figura 26 para los principales productos de reacción.

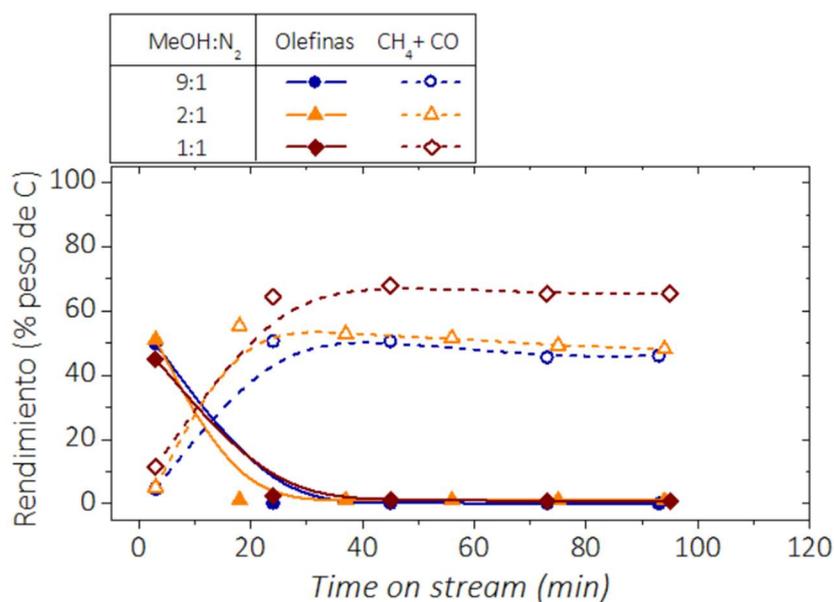


Figura 26. Evolución de rendimiento vs ratio MeOH:  $\text{N}_2$  (a 500 °C).

Conforme la reacción avanza, el elevado rendimiento inicial a coque hace que el catalizador se desactive, lo que resulta en una caída en el rendimiento a olefinas desde cerca del 50 % a menos del 5 % en 20 min. Esta tendencia se observa independientemente de la relación MeOH:  $\text{N}_2$  con la que se trabaja. Simultáneamente, el rendimiento a  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  aumentan como resultado de la aparición del mecanismo secundario citado

anteriormente. Cuando el catalizador se desactiva, estos rendimientos no presentan diferencias relevantes para las ratios 9:1 y 2:1 (para los cuales alcanzan el 50 % del rendimiento), sin embargo, para ratio 1:1 se alcanza hasta un 65 % de rendimiento.

Esta diferencia en los rendimientos en función de la ratio MeOH: N<sub>2</sub> se debe a una diferencia en la conversión, cuya evolución se muestra en la Figura 27 (junto a la evolución del rendimiento a coque).

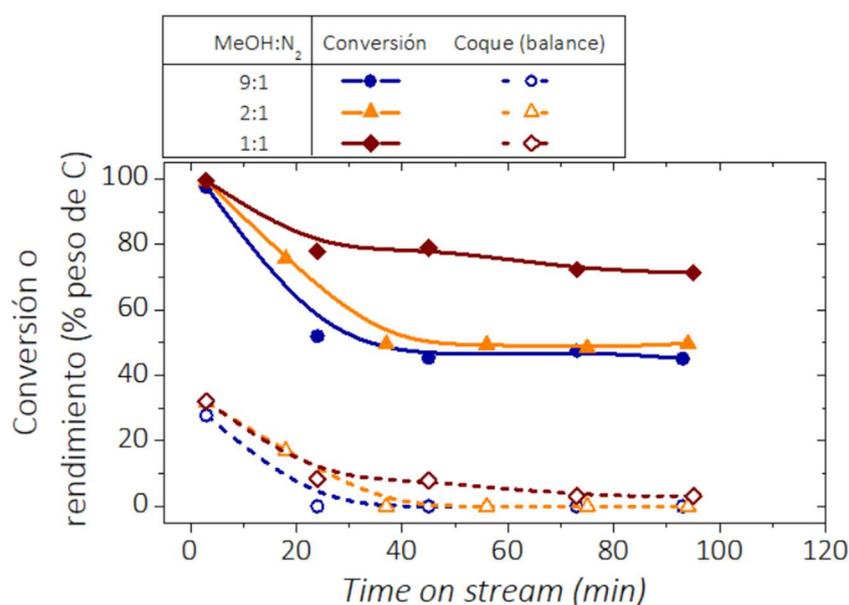


Figura 27. Evolución de conversión y rendimiento a coque vs ratio MeOH: N<sub>2</sub> (a 500 °C).

Cuando el catalizador se encuentra activo para la transformación de olefinas (tiempos de reacción cortos), la conversión se encuentra próxima a 100 %, independientemente de la ratio MeOH: N<sub>2</sub>. Conforme avanza la reacción, la conversión cae hasta estabilizarse cerca del 50 % para las ratios 9:1 y 2:1 y del 80 % para la ratio 1:1. Así pues, cuanto mayor es la dilución con nitrógeno, mayor es la conversión, y más CH<sub>4</sub> y CO se produce mediante la ruta secundaria de reacción sobre el catalizador desactivado. Además, si se comparan los resultados obtenidos a partir de diferentes diluciones con

nitrógeno, es posible observar como el rendimiento a coque es superior para la ratio 1:1 a cada tiempo.

### 2.3. Efecto de la dilución con vapor de agua

De la misma forma que en el apartado anterior, el efecto de la dilución con vapor de agua se estudia manteniendo 500 °C como temperatura de trabajo. En este caso, la dilución con agua se realiza mediante la coalimentación de ésta junto al metanol, previo paso de la mezcla por el sistema de evaporación, y su efecto se estudia modificando la ratio molar MeOH: H<sub>2</sub>O en la alimentación. La Figura 28 muestra la distribución de productos obtenidos a tiempos cortos de reacción (3 min).

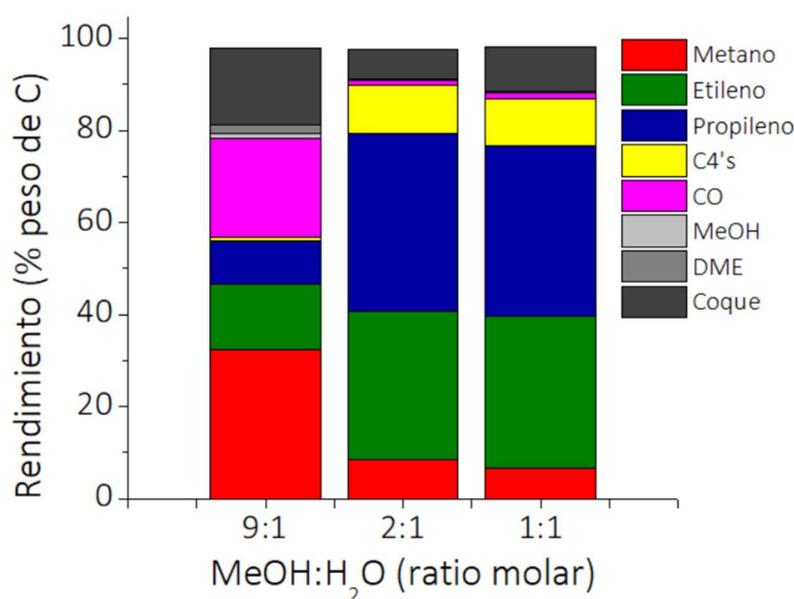


Figura 28. Distribución inicial de productos vs ratio MeOH: H<sub>2</sub>O en la alimentación (TOS = 3 min, 500 °C).

Inicialmente, la conversión de metanol y DME da como resultado la producción de olefinas, con rendimientos de 23,5, 69,5 y 70 % para las ratios MeOH: H<sub>2</sub>O 9:1, 2:1 y 1:1 respectivamente. El rendimiento a coque es menor que el obtenido al diluir con nitrógeno, siendo de 16,7, 6,4 y 10,1 %. Esta disminución concuerda con la observada por otros autores [39,226–230], en el sentido de que la presencia de agua coalimentada (adicional a la

formada en reacción) reduce la tendencia a formar coque en el catalizador. Además, el rendimiento a propileno, etileno y C4's aumenta con la dilución, mientras a metano y CO<sub>x</sub> disminuye. Para la ratio 9:1, el efecto del agua no es relevante y el catalizador se desactiva incluso en mayor medida que con la misma ratio MeOH: N<sub>2</sub>. Para las ratios 2:1 y 1:1, la desactivación se ve reducida, ya que existe mayor cantidad de agua disponible para adsorberse en los centros ácidos del catalizador.

La distribución de productos obtenida a tiempos cortos se ve modificada a lo largo del tiempo de operación. Esta evolución se muestra en la Figura 29.

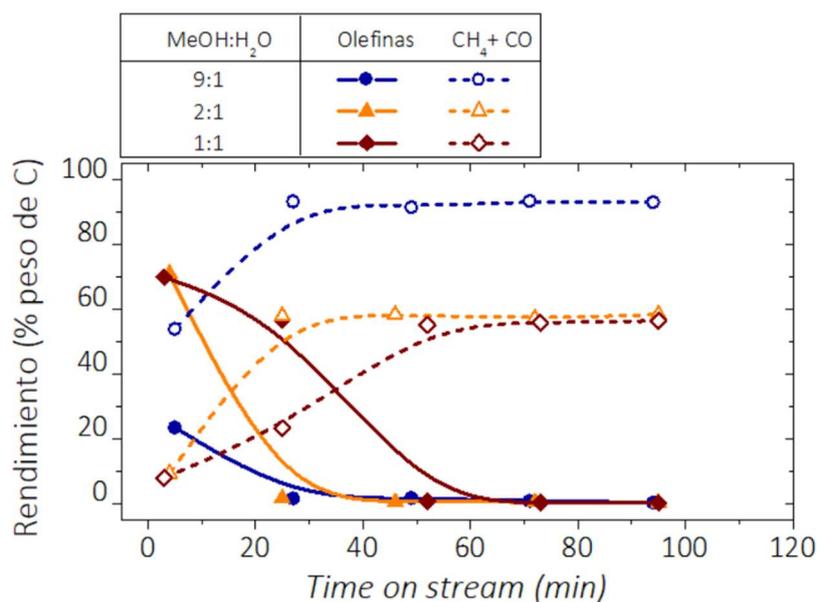


Figura 29. Evolución de rendimiento con el tiempo de operación en función de la ratio MeOH: H<sub>2</sub>O (a 500 °C).

Con la atenuación de la formación de coque producida por el agua, se consigue aumentar el tiempo de actividad del catalizador y, por consiguiente, el tiempo en el que se producen olefinas. Si se comparan estos rendimientos a olefinas con los obtenidos al diluir con nitrógeno, se obtiene lo siguiente. Para la ratio 9:1 no se observa un cambio apreciable en la evolución, e incluso se obtiene un punto de partida más desfavorable

(menor rendimiento inicial). Para la ratio 2:1 se obtiene una mejora, aunque esta se traduce en un mayor rendimiento inicial (próximo al 70 %) y no en una caída más paulatina del rendimiento, que también sucede a los 23 min. Por último, alimentar una relación equimolar MeOH: H<sub>2</sub>O se traduce tanto en un mayor rendimiento inicial (cercano al 70 %) como en un aumento del tiempo que tarda éste en caer (de 23 a 46 min).

Cuando el catalizador se desactiva, el rendimiento a CH<sub>4</sub> y CO aumenta, al igual que sucedía al diluir con nitrógeno. Para la ratio 9:1, comienza en un 54 % y aumenta hasta el 90 %, mientras que para las ratios 2:1 y 1:1 parte por debajo del 5 % y aumenta hasta 60 %. Esta diferencia en el rendimiento final a CH<sub>4</sub> y CO podría ser atribuida a un cambio en el equilibrio MeOH/ DME/ H<sub>2</sub>O, ya que el agua es un producto secundario de la deshidratación de metanol. Esta hipótesis concuerda con la evolución en la conversión, que se muestra en la Figura 30 junto a la evolución del coque.

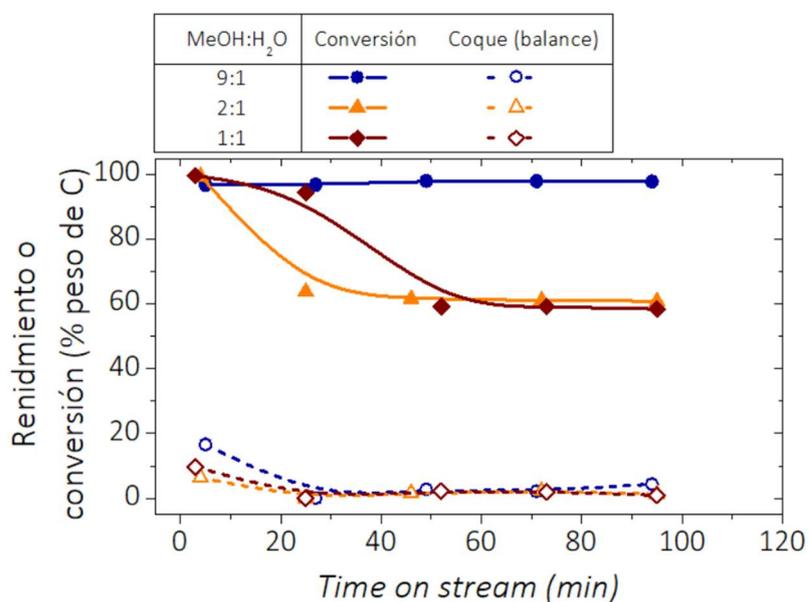


Figura 30. Evolución de conversión y rendimiento a coque con el tiempo de operación en función de la ratio MeOH: H<sub>2</sub>O (a 500 °C).

En los primeros minutos de reacción, la conversión de MeOH y DME se encuentra cerca del 100 % para todas las ratios estudiadas. Sin embargo,

para la ratio 9:1 pasa del 96,7 al 98,6 %, mientras que para las ratios 2:1 y 1:1 disminuye desde 99,5 hasta 61,3 y 60,3 % respectivamente. El rendimiento a coque se ve reducido en gran medida cuando se coalimenta agua con el metanol. Éste comienza en 16,7 % para la ratio 9:1 y por debajo del 10 % para las ratios 2:1 y 1:1, cayendo rápidamente a cerca del 0 % en todos los casos.

### 3. Conclusiones obtenidas de los ensayos en reactor de lecho fluidizado

A continuación, se presentan las principales conclusiones de la preparación y caracterización del catalizador aglomerado, así como las obtenidas de los ensayos con éste en configuración de lecho fluidizado.

La aglomeración de zeolita solo ha sido efectiva con bentonita como aglomerante y alúmina o sílice como óxido, ya que para el resto de combinaciones no se ha obtenido catalizador en el rango de tamaño de partícula deseado (160 – 315  $\mu\text{m}$ ). Tras la aglomeración, el catalizador que contiene un 50 % de SAPO-34, un 30 % de bentonita y un 20 % de alúmina (en peso) tiene un rendimiento al tamaño de partícula deseado del 75,3 %. Dicha fracción se lleva a fluidización durante 24 horas, erosionándose y haciendo que un 9,1 % de la fracción inicial se obtenga con un tamaño de partícula menor.

En reacción, el catalizador preparado transforma el metanol (y el DME) en olefinas, metano y C4's principalmente, aunque presenta una fuerte tendencia a formar depósitos carbonosos que desactivan rápidamente el catalizador. Adicionalmente, se ha observado un mecanismo secundario que convierte los reactivos en metano y CO. Sin embargo, este mecanismo parece ser más lento que la transformación a olefinas y requiere

simultáneamente de alta temperatura (superior a 400 °C) y de que el catalizador presente cierto grado de desactivación.

Se ha observado que la temperatura afecta a la evolución del proceso en gran medida. Por un lado, bajas temperaturas (400 °C) favorecen la desactivación del catalizador por bloqueo de poros, mientras que a altas temperaturas (550 °C) ésta sucede por deposición de carbono molecular sobre los centros activos del catalizador. En el rango estudiado existe un óptimo a 500 °C en el cual se reduce la formación de coque, con un rendimiento a éste del 32,1 % comparado con el 46,7 y 48,1 % obtenidos a 400 y 550 °C respectivamente. Respecto al mecanismo secundario, éste se ha observado para temperaturas a partir de 450 °C y su efecto ha sido directamente proporcional a la temperatura.

La dilución del metanol alimentado con un gas inerte (nitrógeno) presenta un efecto menor que la temperatura, pues no se han observado diferencias apreciables en la evolución de rendimientos a olefinas para las ratios 9:1, 2:1 y 1:1 MeOH: N<sub>2</sub>. Sin embargo, se ha observado un efecto en el mecanismo secundario, ya que los rendimientos a CH<sub>4</sub> y CO aumentan con el grado de dilución. Esta tendencia también se ha observado con el rendimiento a coque.

Por último, diluir el metanol con agua afecta en gran medida al proceso. Por una parte, se reduce la formación de coque (y por tanto la desactivación del catalizador), de forma que se obtiene mayor rendimiento inicial a olefinas (para las ratios 2:1 y 1:1 MeOH: H<sub>2</sub>O) y mayor tiempo de actividad del catalizador (para la ratio 1:1 MeOH: H<sub>2</sub>O). Por otro lado, la coalimentación de agua afecta al mecanismo secundario. Esto puede deberse a que el agua es uno de los productos de la deshidratación de metanol, de forma que al coalimentar ésta se modifica el equilibrio MeOH/ DME/ H<sub>2</sub>O.

A la hora de plantear futuros ensayos y según los resultados anteriores, un enfoque interesante para reducir la desactivación sería operar a temperaturas intermedias (en concreto 500 °C) y con coalimentación de agua (con relación equimolar MeOH: H<sub>2</sub>O).

# *Capítulo 4*

## REACTOR DE LECHO FIJO



## CAPÍTULO 4: REACTOR DE LECHO FIJO – ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN

En el presente capítulo se agrupan los resultados obtenidos en los ensayos en configuración de lecho fijo. Estos se realizan para conocer cómo sucede la desactivación del catalizador en función del tiempo de reacción, ya que en el capítulo anterior se ha observado que ésta es uno de los principales problemas del proceso MTO. Para ello se replican las condiciones experimentales con las que se opera en lecho fluidizado, pero se trabaja mediante alimentación en pulsos, lo que permite observar la evolución del catalizador con el tiempo a lo largo del lecho fijo.

### 1. Evolución macroscópica del perfil de desactivación

Cuando el metanol es alimentado y a medida que transcurre la reacción, el catalizador sufre una evolución con el tiempo. Esta modificación es el resultado de cambios en la estructura, acidez y composición del mismo, y puede observarse incluso visualmente, por el cambio de color en cada punto del lecho. La Figura 31 muestra la evolución de la coloración del catalizador a lo largo del lecho catalítico en función del tiempo.

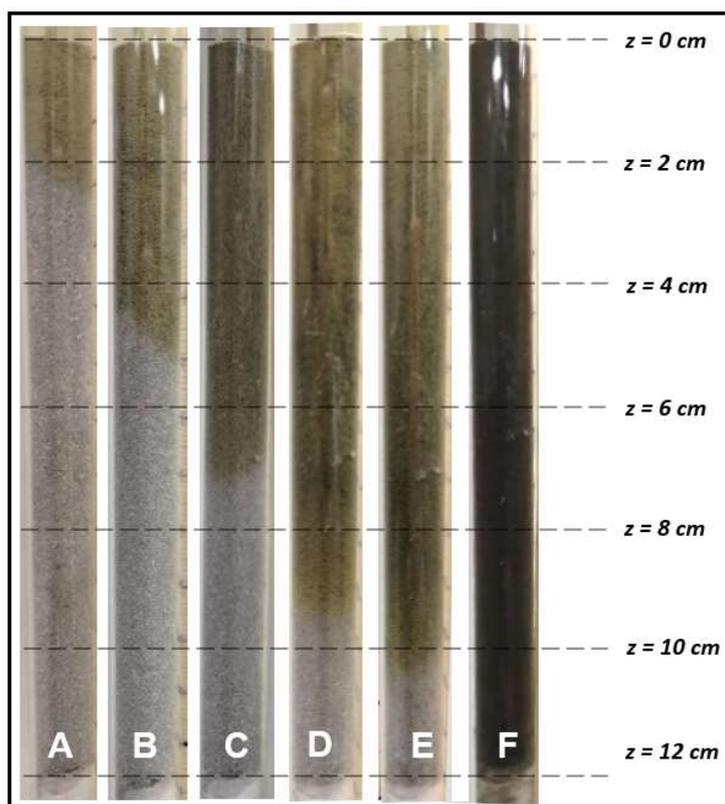


Figura 31. Evolución macroscópica del lecho catalítico tras (A) 100 s, (B) 200 s, (C) 300 s, (D) 600 s, (E) 900 s, (F) 3600 s.

A medida que el metanol se adiciona y la reacción sucede, el color gris que inicialmente posee el catalizador se reemplaza por un tono verde oscuro. El cambio en el color del lecho catalítico se puede atribuir a la formación, evolución y depósito de especies carbonosas de diferente naturaleza y reactividad. Inicialmente, estas especies son más activas, pero conforme la reacción sucede y el perfil de desactivación desciende, evolucionan a otras menos activas y de mayor peso molecular. Este mecanismo concuerda con el “modelo de cigarro”, generalmente visualizado como análogo a un reactor de flujo pistón [36,114,215]. A los 3600 s, el catalizador se supone totalmente desactivado, pues todo el lecho presenta un aspecto oscuro uniforme.

A partir del perfil de desactivación, es posible obtener información adicional. La Figura 32 A muestra la posición vertical (o masa) del catalizador

que ha sufrido un cambio visual con el tiempo. Adicionalmente, la Figura 32 B representa su derivada con el tiempo.

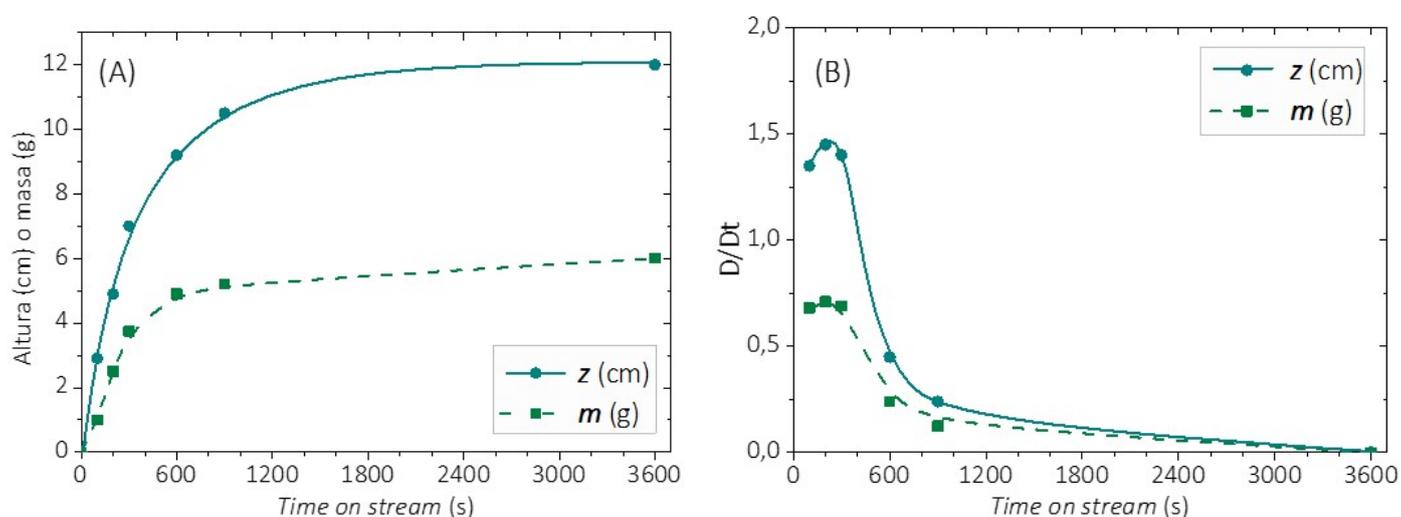


Figura 32. Posición (A) y velocidad (B) del perfil de desactivación en el lecho catalítico vs *time on stream* (como posición y masa de catalizador).

De la Figura 32 B es posible observar que la velocidad de avance del perfil de desactivación no es constante. Inicialmente, ésta parte de  $1,4 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $0,69 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ ) hasta 300 s, pero disminuye rápidamente a  $0,45 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $0,24 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ ) a los 600 s y a  $0,24 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $0,12 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ ) a los 900 s. Finalmente, a 3600 s la velocidad disminuye hasta  $1\cdot 10^{-3} \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $1\cdot 10^{-5} \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ ), la cual puede considerarse cero. La evolución de la velocidad de desactivación puede ser atribuida al mecanismo secundario observado también en los ensayos en lecho fluidizado (capítulo 3) y por otros autores [88,216–218]. Según éste, el metanol que se alimenta a un catalizador desactivado reacciona para transformarse en metano y monóxido de carbono, lo cual implica que incluso cuando el catalizador no es capaz de transformar el metanol en olefinas, todavía es activo para este proceso secundario. Dicho mecanismo involucrado en las reacciones secundarias no se entiende completamente, pero se cree que es causado por la acidez residual que presenta el catalizador cuando ya no puede producir olefinas a partir de metanol o por la presencia de hierro en la bentonita. Debido a este

mecanismo, no todo el metanol alimentado alcanzaría las secciones inferiores, por lo que la velocidad de avance del perfil de desactivación no sería constante.

## 2. Evolución de la estructura porosa

La deposición de materiales carbonosos en el lecho catalítico implica un cambio en la estructura microporosa del catalizador, la cual es fundamental para la selectividad de forma de la zeolita en el proceso MTO. Este cambio puede ser descrito mediante la evolución en el volumen de microporos con el tiempo (Figura 33), aunque se ha observado una tendencia similar para el área específica, ya que existe una relación proporcional entre ambos parámetros.

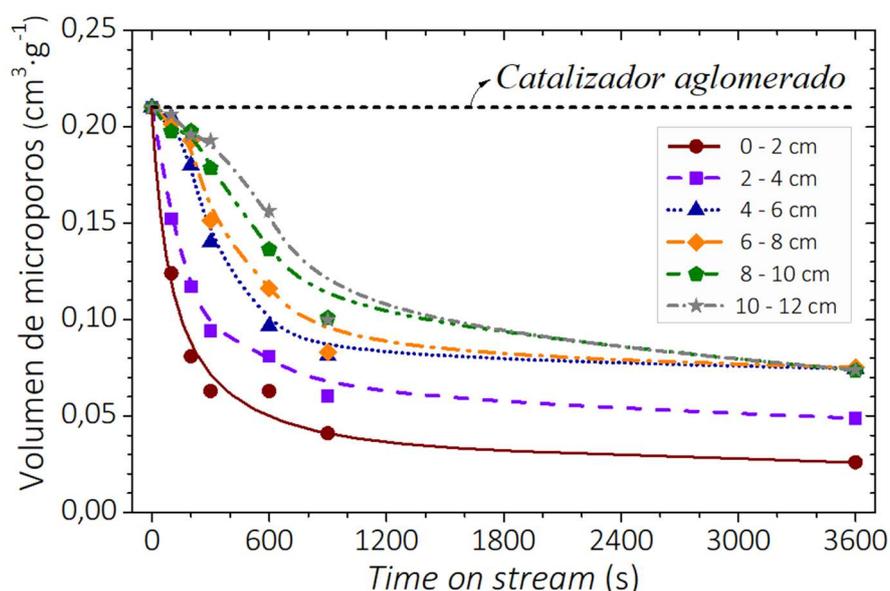


Figura 33. Evolución del volumen de microporos vs *time on stream*.

Como la reacción tiene lugar primero en las secciones superiores del lecho, es de esperar que el volumen de microporos en éstas disminuya antes que en las secciones inferiores. Tal y como puede verse en la Figura 33, el catalizador en la sección 0 – 2 cm pierde el 70 % de su volumen de microporos inicial tras 300 s de reacción, mientras que en la sección 4 – 6

cm pierde un 30 % y en la sección 10 – 12 cm solo un 5 %. Esta tendencia puede trasladarse a todas las secciones del lecho catalítico para cada tiempo.

Tras 3600 s, el catalizador se supone completamente desactivado, aunque a este tiempo no todas las secciones del lecho presentan un volumen de microporos similar. La sección 0 – 2 cm presenta  $0,026 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , la sección 2 – 4 cm  $0,045 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  y las secciones inferiores en torno a  $0,072 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Esto podría deberse a dos causas: *i)* 3600 s no es suficiente tiempo para lograr un estado homogéneo de desactivación o *ii)* no todas las secciones del lecho catalítico se desactivan de igual forma. Cabe pensar que en la parte inferior del lecho la desactivación es más lenta porque: *a)* a tiempos cortos no llega metanol, porque se ha convertido en olefinas en la zona superior y *b)* a tiempos largos no llega todo el metanol alimentado porque se ha convertido por el mecanismo secundario en CO y CH<sub>4</sub> en la zona superior.

### 3. Evolución de las especies contenidas en el catalizador

La evolución del volumen de microporos se debe principalmente a la formación de especies carbonosas. La identificación de todas estas especies es una tarea compleja, ya que podrían ser hidrocarburos entre C<sub>1</sub> y C<sub>16</sub>, con enlaces simples o dobles y morfología lineal o cíclicas. Debido a esto, se ha decidido clasificar dichas especies según su volatilidad, ya sean capaces de abandonar la estructura del catalizador entre 30 y 750 °C en atmósfera inerte (volátiles) o a 750 °C en presencia de oxígeno (no volátiles).

### 3.1. Especies volátiles

La evolución de las especies volátiles se muestra en la Figura 34.

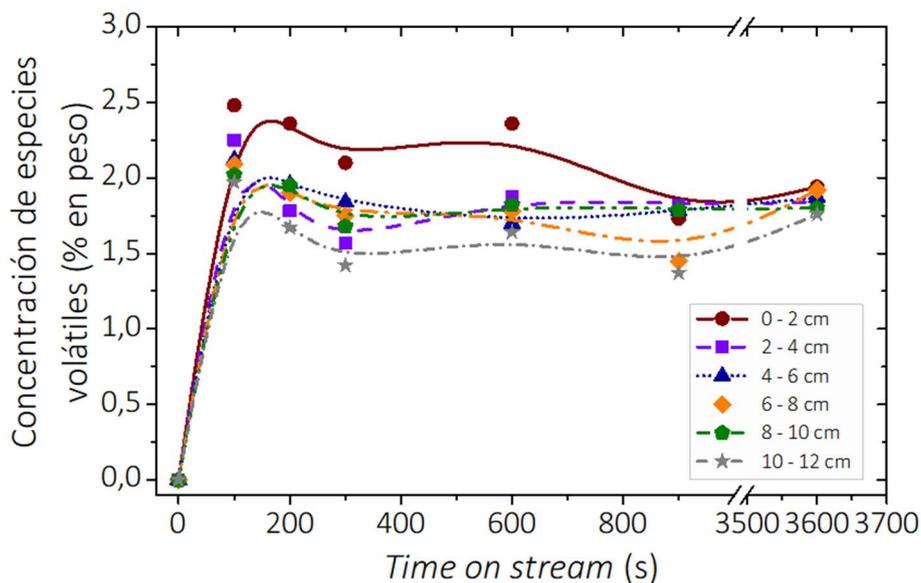


Figura 34. Evolución de las especies volátiles vs *time on stream*.

En la Figura 34 es posible observar una rápida formación de especies volátiles (en todo el lecho a tiempos cortos de reacción). La concentración es inicialmente más alta en la parte superior del lecho y tiende a igualarse en todo el lecho con el tiempo. La formación de especies volátiles corresponde probablemente a la formación de grupos metoxilo en los centros ácidos del catalizador, como resultado de la adsorción – reacción del metanol y del dimetil éter. El mecanismo por el cual sucede este fenómeno se muestra en la Figura 35.

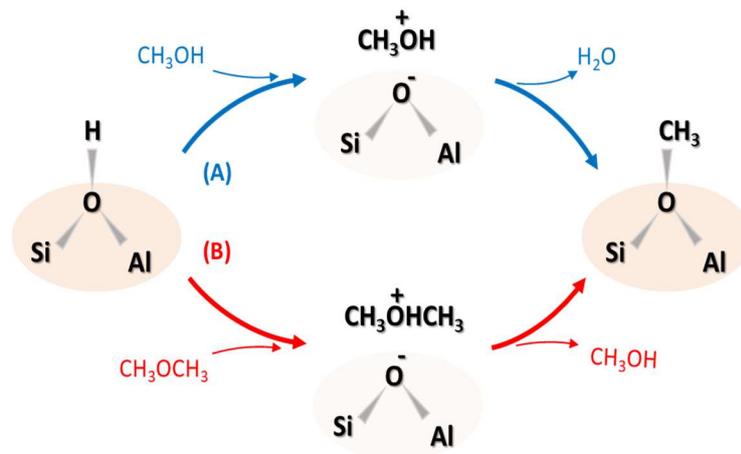


Figura 35. Formación de grupos metoxilo por reacción de metanol (A) o dimetil éter (B). Adaptada de [206].

Una vez se han formado estos grupos, se producen una serie de reacciones consecutivas sobre ellos, de forma que se alarga la cadena de hidrocarburos hasta que se alcanza un tamaño molecular específico, en el cual (si es estéricamente posible) se produce la desorción del producto, tal y como se muestra en la Figura 36.

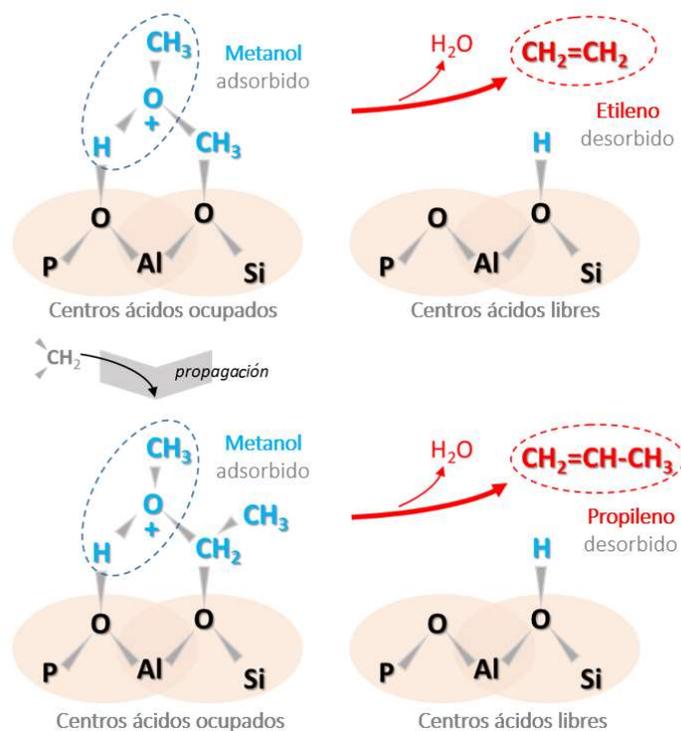


Figura 36. Mecanismos de propagación y desorción de productos. Adaptada de [206].

Conforme sucede la reacción, se alcanza un equilibrio en las velocidades de formación y desorción de especies volátiles, lo que supone que la concentración de éstas se mantenga aproximadamente constante, tal y como se observa en la Figura 34. A tiempos de reacción altos la concentración de especies volátiles en todas las secciones del lecho se encuentra entre el 1,75 y el 2,0 % en peso, incluidas aquellas secciones a las que el frente de desactivación no ha llegado. En este caso, la presencia de especies volátiles podría ser atribuida a la adsorción de los productos resultantes de las secciones superiores que, a su paso por las secciones inferiores, se adsorben parcialmente en los centros ácidos del catalizador.

### 3.2. Especies no volátiles

La evolución de las especies no volátiles se muestra en la Figura 37.

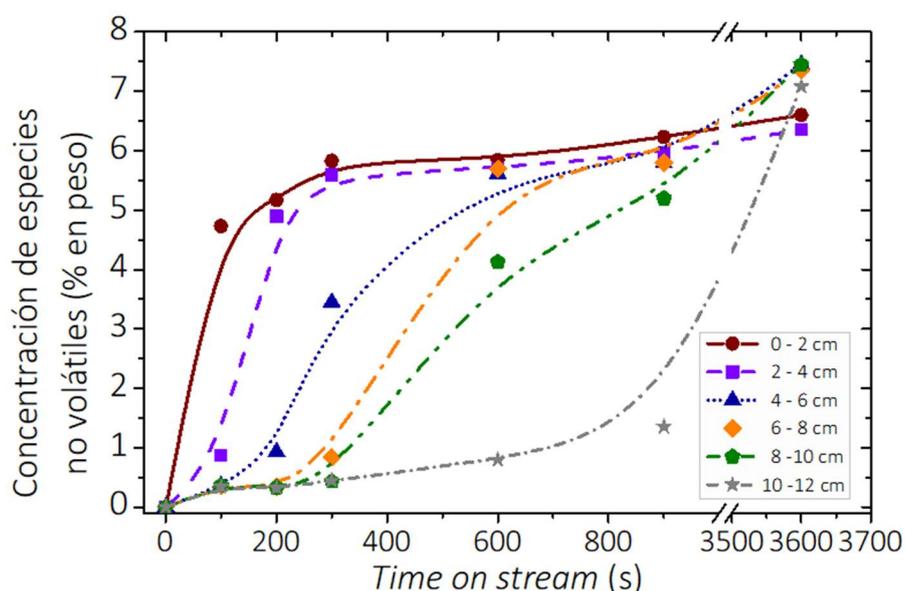


Figura 37. Evolución de las especies no volátiles vs *time on stream*.

La evolución de las especies no volátiles difiere de la observada para las volátiles. Se estima que éstas incluyen hidrocarburos de más de 5 átomos de carbono y carbono molecular. Por su tamaño o naturaleza, dichas especies no son capaces de desorberse, por lo que se retienen en los centros ácidos donde se forman, y su concentración aumenta con el tiempo.

Este efecto es más pronunciado en las secciones superiores del lecho, ya que a éstas es a las que mayor cantidad de metanol se alimenta.

Cuando el catalizador se supone desactivado (3600 s de reacción), la concentración de especies no volátiles es similar para todas las secciones del lecho, lo que podría indicar que existe una concentración máxima admisible de éstas por el catalizador, a partir de la cual se entiende que éste se encuentra totalmente desactivado o saturado. Según los resultados obtenidos, dicha concentración máxima podría encontrarse entre el 6,5 y el 7,5 % en peso.

De esta sección se puede concluir que, a partir de los resultados de TGA, es posible clasificar las especies que causan la desactivación como volátiles y no volátiles. Las primeras se forman rápidamente cuando el metanol entra en contacto con los centros ácidos del catalizador y son responsables de la formación de hidrocarburos de bajo peso molecular (hasta 5 átomos de carbono), así como las olefinas ligeras. Además de esto, estas especies alcanzan un equilibrio entre las velocidades a las que se forman y se desorben, lo que hace que su concentración en el catalizador se mantenga aproximadamente constante (entre un 1,75 y un 2,0 % en peso). Por el contrario, las especies no volátiles se forman a partir de las anteriores [231,232], y se acumulan en los centros ácidos del catalizador al no poder desorberse. Esto causa el bloqueo de los poros y la consecuente desactivación del catalizador cuando alcanzan una concentración máxima, entre 6,5 y 7,5 % en peso.

#### 4. Evolución de las propiedades ácidas

Tal y como se ha comentado anteriormente, los centros ácidos del catalizador son los lugares de mayor importancia para el proceso MTO, ya que en ellos se forman los productos de reacción y las especies causantes

de la desactivación. Debido a esto, el cambio que sufre la acidez del catalizador durante la reacción puede considerarse un parámetro fundamental para conocer cómo sucede el fenómeno de desactivación. Sin embargo, no todos los centros ácidos presentes en el catalizador son iguales, por lo que es conveniente clasificarlos según su fuerza ácida. Esta clasificación se realiza a través del análisis por desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD), según la desorción se produzca entre 100 y 300 °C (centros ácidos débiles) o entre 300 y 500 °C (centros ácidos fuertes).

#### 4.1. Centros ácidos débiles

En la Figura 38 se muestra la evolución de la concentración de centros ácidos débiles con el tiempo para cada sección del lecho catalítico.

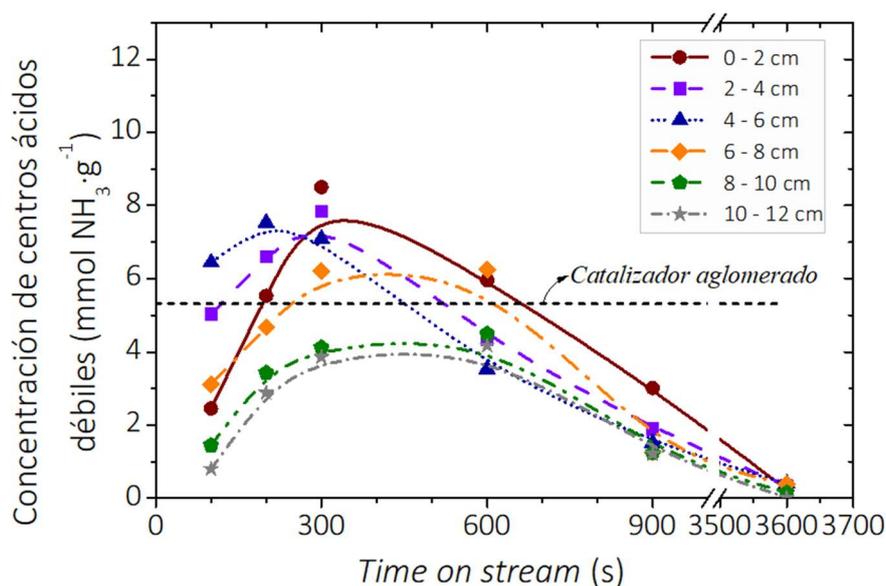


Figura 38. Evolución de la concentración de los centros ácidos débiles vs *time on stream*.

La evolución de la concentración de centros ácidos débiles muestra una tendencia clara con el tiempo, que además es similar para todas las secciones del lecho. Durante los primeros 100 s, se produce la formación de una serie de hidrocarburos de bajo peso molecular, que se generan

principalmente en la sección 0 – 2 cm donde sucede la reacción. Los hidrocarburos que se encuentran en el catalizador son, principalmente, grupos metoxilo ( $X-OH-CH_2$ , donde X puede ser Si, Al o P) en las secciones superiores y productos (olefinas ligeras) en las inferiores [215,233]. Debido a que algunos de estos se adsorben en los centros ácidos, la acidez débil del catalizador es inferior a la original.

Durante los siguientes minutos, la acidez débil de todas las secciones del lecho se incrementa hasta un máximo a los 300 s aproximadamente. Esto puede deberse al avance del perfil de reacción, el cual alcanza la sección 6 – 8 cm a ese tiempo. Para las secciones superiores, los centros ácidos débiles quedan ocupados por una mezcla de grupos metoxilo e hidrocarburos de elevada acidez débil, lo que causa que la acidez del catalizador sea mayor que la original. A partir de los 300 s de reacción, la acidez débil del catalizador disminuye en todas las secciones del lecho debido a la evolución de las especies iniciales, de bajo peso molecular, hacia otras de mayor número de carbonos y peso molecular, que son menos ácidas. A los 3600 s, todos los centros ácidos débiles quedan bloqueados, lo que causa que la concentración de estos se aproxime a cero para todas las secciones del lecho.

## 4.2. Centros ácidos fuertes

En la Figura 39 se muestra la evolución de la concentración de centros ácidos fuertes con el tiempo para cada sección del lecho catalítico.

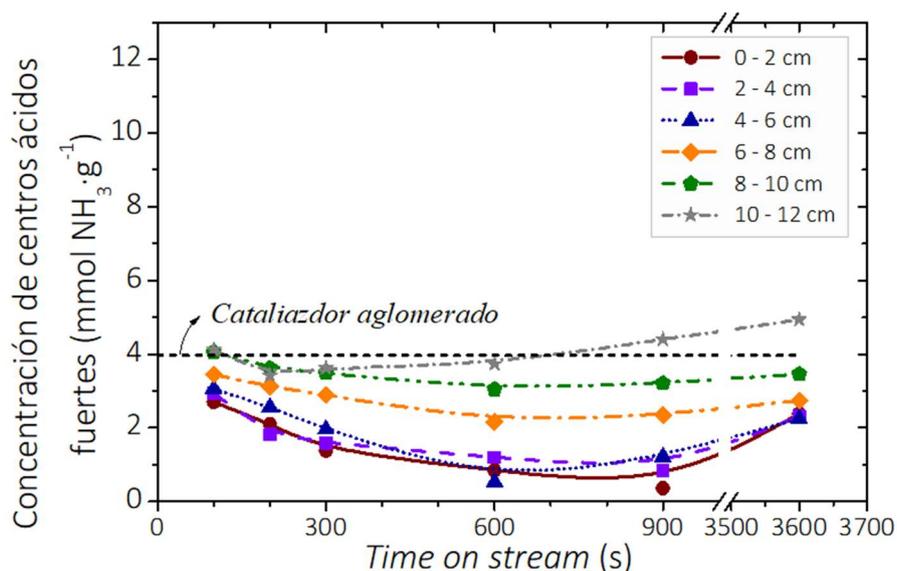


Figura 39. Evolución de la concentración de los centros ácidos fuertes vs *time on stream*.

La evolución de la concentración de centros ácidos fuertes presenta una tendencia diferente a la obtenida para los centros ácidos débiles. En este caso, la acidez del catalizador a los 100 s es menor que la original para todas las secciones del lecho catalítico, y tanto menor cuanto más arriba se encuentre la sección en el lecho.

Tras los primeros minutos de reacción, la concentración de centros ácidos fuertes disminuye hasta un mínimo, que se alcanza entre 600 y 900 s. Esto podría deberse a la formación o adsorción de especies menos ácidas, que no intervienen en la obtención de los productos de interés pero que ocupan este tipo de centros ácidos. Además, esta disminución de la acidez fuerte es mayor en las secciones superiores del lecho por lo que podría estar relacionada con el avance del perfil de reacción.

A tiempos de reacción más largos (3600 s), las especies adsorbidas en los centros ácidos fuertes evolucionan hacia otras más ácidas o simplemente se desorben, dejando libres los centros ácidos, lo que incrementa la concentración de estos.

### 4.3. Contribución de la quimisorción

Adicionalmente al cálculo de la concentración de centros ácidos, el análisis por TPD permite estimar la relación entre el amoníaco fisisorbido y quimisorbido durante el ensayo de cada muestra. Esto se realiza según el procedimiento descrito en el capítulo 2 (apartado 3.7) y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 40.

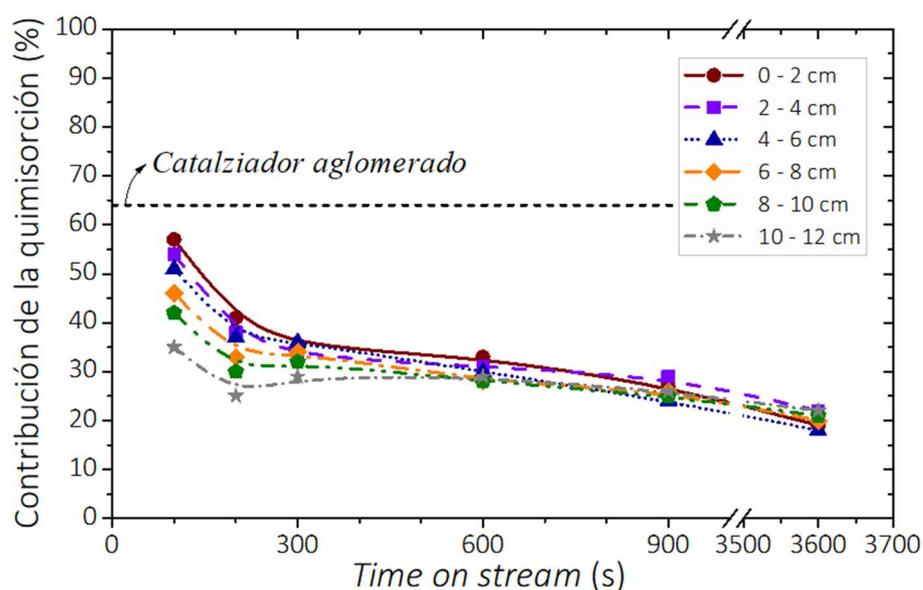


Figura 40. Evolución de la contribución de la quimisorción vs *time on stream*.

La contribución de la quimisorción de amoníaco presenta una tendencia descendente con el tiempo. A los 100 s, el frente de reacción alcanza la sección 0 – 2 cm del lecho catalítico y parte de los productos obtenidos son adsorbidos en secciones inferiores, ocupando algunos de los centros ácidos del catalizador y disminuyendo la contribución de la quimisorción. A tiempos mayores, el catalizador se desactiva, pero conserva parte de su acidez fuerte y por tanto en torno a un 20 % de capacidad para la quimisorción.

Dada la evolución de la acidez débil y fuerte del catalizador con el tiempo de adición de metanol, se puede concluir lo siguiente. La transformación de

metanol en olefinas sucede en los centros ácidos débiles, pues son estos los que presentan actividad en los primeros minutos de reacción, cuando las olefinas se obtienen como productos mayoritarios. Por otro lado, el mecanismo secundario descrito anteriormente sucede en los centros ácidos fuertes, ya que son estos los únicos que presentan acidez cuando el catalizador se desactiva y los productos que se obtienen son metano y monóxido de carbono.

## 5. Conclusiones obtenidas de los ensayos en reactor de lecho fijo

A continuación, se presentan las principales conclusiones obtenidas como resultado del estudio de la desactivación del catalizador con reactor en configuración de lecho fijo.

Los ensayos de desactivación del catalizador muestran que el avance del frente de desactivación supone un cambio visible en la coloración del lecho catalítico. Este cambio permite obtener la velocidad de avance del frente, la cual no es constante, sino que es mayor a tiempos cortos (100 – 300 s de reacción) como resultado de la rápida formación de especies activas en la estructura del catalizador. Tras 300 s de adición de metanol, la velocidad de avance del perfil disminuye drásticamente, efecto que puede atribuirse al mecanismo secundario. Éste aparece en otros trabajos y puede atribuirse a la acidez residual que presenta el catalizador cuando se desactiva para la producción de olefinas. La transformación parcial del metanol en metano y monóxido de carbono, a su paso por las secciones desactivadas del lecho, implica que éste no alcanza las secciones activas del catalizador, lo cual reduce la velocidad de avance del perfil.

Además de un cambio de color, el avance del frente de desactivación también supone un cambio en otras propiedades del catalizador, como su estructura microporosa, las especies retenidas en ésta o su acidez.

El volumen de microporos del catalizador, cuantificado por adsorción de CO<sub>2</sub>, se ve modificado conforme sucede la desactivación. Este volumen disminuye rápidamente en las secciones superiores del lecho, pero lo hace con mayor lentitud en las inferiores. Dicha disminución del volumen de microporos puede atribuirse a la formación y acumulación de especies en la estructura del catalizador, de forma que el CO<sub>2</sub> no puede adsorberse. Adicionalmente, cuando se alcanza el estado estacionario (a 3600 s) el catalizador presenta un aspecto homogéneo, aunque el volumen de microporos de las secciones superiores es menor que el de las secciones inferiores.

Las especies contenidas en el catalizador incluyen moléculas de distinta naturaleza que han sido clasificadas por TGA como volátiles o no volátiles, según la temperatura a la cual se eliminan y si, para ello, requieren de combustión con oxígeno o no. Los resultados muestran que las especies volátiles se forman rápidamente y se estabilizan en una concentración constante. Por otro lado, las especies no volátiles se forman gradualmente en la estructura del catalizador, pero se acumulan progresivamente hasta alcanzar una concentración máxima, haciendo que éste se desactive.

El cambio en el perfil de desactivación se relaciona con un cambio en la acidez del catalizador, la cual presenta diferente tendencia en función de si se trata de acidez débil o fuerte. Para los centros ácidos débiles, su concentración se incrementa inicialmente por la rápida formación de especies que presentan elevada acidez, lo cual a su vez incrementa la velocidad de reacción. Este incremento se produce hasta un máximo en torno a los 300 s de adición de metanol, tras lo cual cae progresivamente

hasta cero. Para los centros ácidos fuertes, la tendencia es la opuesta. Inicialmente, su concentración disminuye hasta un mínimo entre 300 y 900 s, tras lo cual aumenta hasta alcanzar un valor diferente de cero. Según esto, la existencia de acidez fuerte a tiempos largos de reacción podría ser la causa del mecanismo secundario citado anteriormente, pues son los únicos centros ácidos que se mantienen cuando el catalizador lleva un tiempo largo (3600 s) en operación.

# *Capítulo 5*

REACTOR DE LECHO  
FLUIDIZADO DE DOS ZONAS



# CAPÍTULO 5: REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS – ESTRATEGIAS PARA COMBATIR LA DESACTIVACIÓN

Este capítulo contiene los resultados derivados de los ensayos con reactor de lecho fluidizado de dos zonas (*TZFBR*). Se presenta también el estudio de la formación y la combustión de coque y se plantean estrategias para reducir la desactivación del catalizador.

## 1. Estudio de la formación y combustión de coque

### 1.1. Formación y combustión de coque en lecho fluidizado convencional

De forma previa a la implementación del reactor de dos zonas, se ha realizado un estudio de la formación de coque. Esto se hace en configuración de lecho fluidizado convencional para un lecho catalítico de 3,5 cm de altura (8 g de catalizador, equivalente a la zona de reacción del reactor de dos zonas). Adicionalmente, también se ha estudiado la combustión de coque, lo que se hace en configuración de lecho fluidizado convencional para un lecho catalítico totalmente desactivado, cuyo coque se obtiene tras 130 min en reacción, de 5,5 cm de altura y 13 g de catalizador. Ambos estudios se realizan a 500 °C.

Las alturas de lecho se han fijado por ser las que se utilizan en los ensayos en el lecho fluidizado de dos zonas, de forma que los resultados obtenidos en lecho fluidizado convencional sean comparables a éste, y proporcionen una idea de las velocidades máximas alcanzables en cada una de las zonas del reactor.

Los resultados obtenidos se muestran de forma conjunta en la Figura 41.

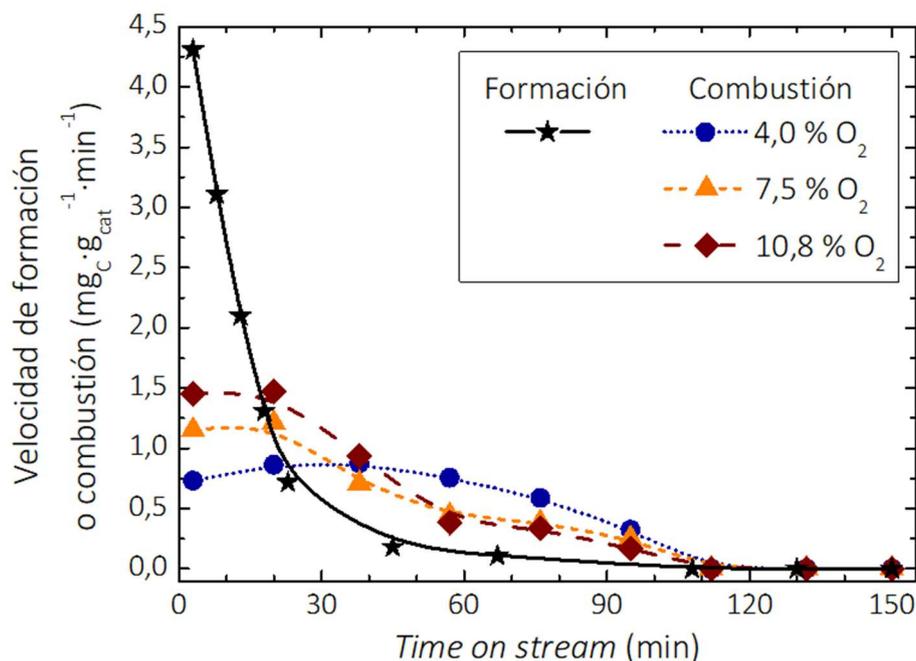


Figura 41. Velocidades de formación y combustión de coque en función del tiempo de adición de metanol y del porcentaje de oxígeno alimentado (configuración de lecho fluidizado convencional).

La velocidad de formación de coque parte de un valor alto, que concuerda con la alta tendencia inicial a formar coque que presenta el catalizador utilizado. Esta velocidad inicialmente es de  $4,32 \text{ mg}_C \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  y disminuye rápidamente conforme el catalizador se desactiva. A los 45 min aproximadamente, la velocidad de formación alcanza los  $0,18 \text{ mg}_C \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Por otra parte, la velocidad de combustión de coque depende de la concentración de oxígeno alimentado, en estos ensayos un 4,0, 7,5 y 10,8 % en volumen del caudal total, aunque la tendencia observada en la combustión de coque es similar para todos ellos. Inicialmente se produce un aumento en la velocidad de combustión de coque, alcanzándose un máximo a los 20 min ( $1,44$  y  $1,2 \text{ mg}_C \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) para 7,5 y 10,8 % de oxígeno y a los 38 min ( $0,73 \text{ mg}_C \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) para un 4 % de éste. Este máximo inicial

puede explicarse a través de la presencia de hidrógeno en el coque, cuya velocidad de combustión es mayor a la de éste y hace que parte del oxígeno se utilice en quemarlo, aumentando la velocidad de formación de CO<sub>2</sub> cuando ya no existe hidrógeno [234–241].

Además, existe una diferencia relevante entre las velocidades máximas de formación y de combustión de coque. Incluso en el caso más favorable (con un 10,8 % de oxígeno) la primera alcanza más de dos veces la segunda. La evolución de éstas es diferente, mientras que la velocidad de formación de coque parte de un valor elevado que disminuye rápidamente, al encontrarse disponible todo el volumen de los poros para formar coque, la segunda evoluciona de forma más paulatina.

Mediante los resultados obtenidos es posible calcular la cantidad total de coque formado o reaccionado a partir del área bajo las curvas de la Figura 41. De esta forma, se ha obtenido que la cantidad de coque formado corresponde a 60,4 mg<sub>C</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> mientras que la cantidad de coque eliminado por combustión es de 68,9, 64,4 y 72,2 mg<sub>C</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> (para un 4,0, 7,5 y 10,8 % de O<sub>2</sub> respectivamente). Las discrepancias obtenidas entre la formación y combustión de coque pueden deberse al método de obtención de los mismos, ya que el carbono formado se ha obtenido como diferencia en el balance del muestreo a cada tiempo mientras que el carbono reaccionado se ha obtenido como suma del carbono en CO y CO<sub>2</sub> durante la regeneración. En dicha suma se tiene en cuenta tanto la contribución de CO como de CO<sub>2</sub>, aunque durante la mayor parte del proceso de regeneración el producto mayoritario sea el primero, y no es hasta bajas concentraciones de coque (< 5 mg<sub>C</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) que la contribución de CO<sub>2</sub> se hace relevante.

Casi todo el coque formado a 500 °C (un 94,7 %) se genera en los primeros 20 min de reacción, mientras que en ese tiempo y a esa temperatura se consigue regenerar un 36,6, 57,9 y 63,2 % del carbono total regenerado

(para un 4,0, 7,5 y 10,8 % de O<sub>2</sub> respectivamente). Esto implica que en ese periodo se produce acumulación de coque en el catalizador.

Adicionalmente, es posible observar que a 500 °C la velocidad de combustión de coque no es suficiente para eliminar éste conforme se genera, y mantener el catalizador con una baja concentración del mismo. Debido a esto, es necesario aumentar dicha velocidad de combustión hasta equipararla con la velocidad de formación. Esto podría lograrse de dos formas: aumentando la temperatura en la zona de regeneración o aumentando el caudal de oxígeno alimentado a la misma. La primera opción se ha desestimado debido a que el reactor es de lecho fluidizado y por tanto se considera isoterma. Aunque esto podría lograrse mediante un sistema de calentamiento de doble zona, el movimiento del lecho haría que no existieran dos temperaturas bien diferenciadas entre ambas zonas, sino que presumiblemente se tendría un perfil gradual de temperatura. En cuanto a la segunda opción, se debe tener en cuenta que al tratarse de un único equipo sin frontera física que separe las dos zonas, el oxígeno que se alimenta a la zona de regeneración debe reaccionar totalmente en ésta, ya que podría quemar los productos de reacción si alcanzara la zona superior.

Es de esperar que en el *TZFBR* se alcance el equilibrio cuando la velocidad de formación de coque en la zona superior sea igual a la de combustión de coque en la zona inferior. La Figura 42 muestra ambas velocidades, frente a la concentración de coque, y permite estimar el valor de concentración de coque en que se alcanzaría ese equilibrio.

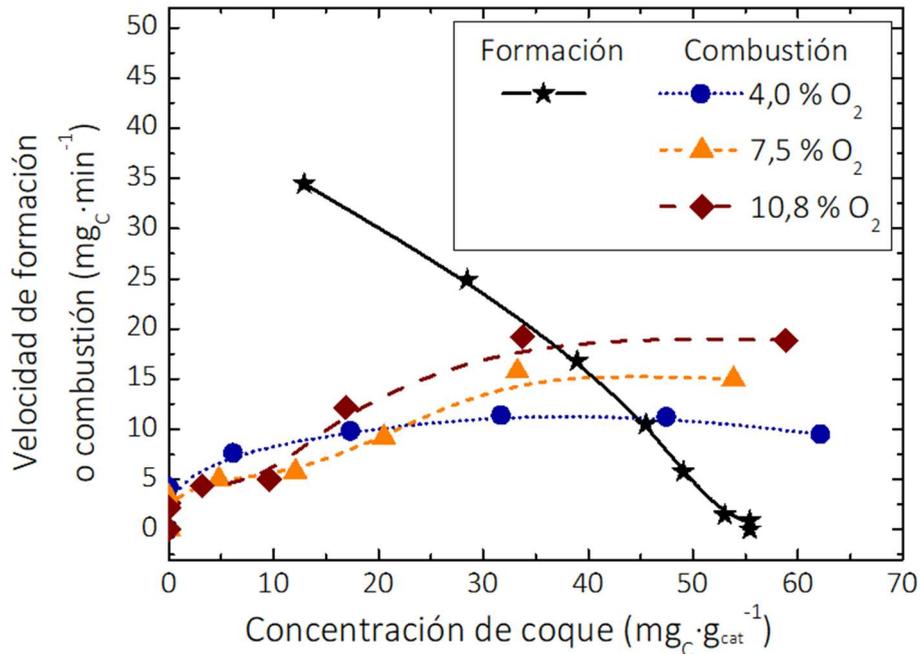


Figura 42. Velocidades de formación y combustión de coque en función de la concentración de coque y del porcentaje de oxígeno alimentado (configuración de lecho fluidizado convencional).

La concentración de coque a la que se alcanza el equilibrio entre la velocidad de formación y combustión depende de la concentración de oxígeno alimentado. Sin embargo, para las tres concentraciones estudiadas, la tendencia es similar, obteniéndose una concentración de coque de 45,5, 41,3 y 38,1  $\text{mg}_C \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  para 4, 7,5 y 10,8 % respectivamente, que corresponde a un estado muy avanzado de desactivación del catalizador.

## 1.2. Estudio de la conversión de oxígeno en la zona de regeneración

Para corroborar lo anterior, se ha realizado un estudio de la conversión de oxígeno en la zona inferior del reactor, el cual se lleva a cabo en configuración de lecho fluidizado convencional para un lecho catalítico de 5,5 cm de altura que parte de un estado de desactivación completa (al igual

que en el estudio de la velocidad de combustión de coque del apartado anterior). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 43.

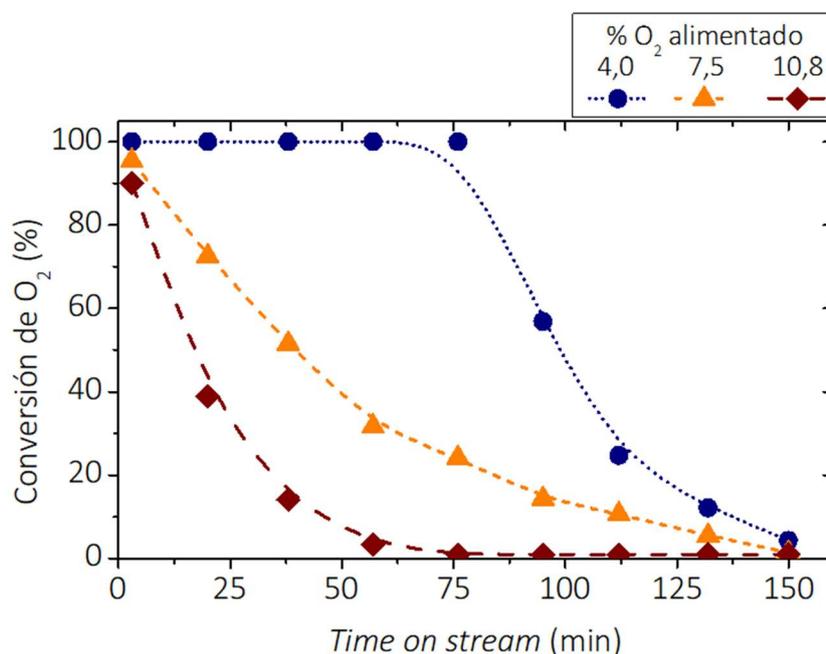


Figura 43. Conversión de oxígeno en la zona de regeneración (partiendo de un catalizador desactivado).

Al alimentar oxígeno al lecho de catalizador desactivado, se produce su conversión por reacción con las especies carbonosas. La velocidad de esta reacción depende de la temperatura, el caudal, la concentración de coque y la concentración de oxígeno en la alimentación. Como las dos primeras variables se han fijado, la conversión de oxígeno depende de su concentración en la alimentación (invariable con el tiempo) y de la concentración de coque (variable con el tiempo).

Al alimentar un 4,0 % en volumen de oxígeno, se produce conversión completa del mismo. Esto sucede hasta que la concentración de coque en el lecho disminuye lo suficiente para que no se observe conversión completa, fenómeno que se da a partir de 75 min. Si la concentración de oxígeno en la alimentación aumenta (hasta 7,5 y 10,8 %), no se produce conversión completa, lo que supone que parte del oxígeno alimentado

atraviesa el lecho catalítico sin reaccionar. Esto sucede desde el inicio, e implica que en el reactor de dos zonas el oxígeno accedería a la zona de reacción incluso cuando la concentración de coque en la parte inferior es máxima.

Además de la conversión con el coque, en los primeros minutos el oxígeno reacciona con el hidrógeno presente en éste, lo que supone la formación de agua. La presencia de agua en la corriente de salida no se ha contabilizado, aunque solo se observa durante los 20 primeros minutos, lo que podría indicar que dicho hidrógeno se encuentra en baja proporción y es más reactivo que el carbono depositado.

Según estos resultados, la regeneración se encuentra limitada por la temperatura o por la altura de lecho. Modificar estas variables en el reactor de dos zonas podría ser posible, sin embargo, un aumento de la temperatura en la zona de regeneración supondría que también aumente la temperatura en la zona de reacción y un aumento de la altura de lecho implicaría costes adicionales, pues al tener mucho más catalizador regenerando que reaccionando se pasaría a tener un reactor de combustión en lugar de un reactor MTO.

De todo esto se puede concluir que, ante la elevada tendencia a formar coque del catalizador, no solo basta con aumentar la velocidad a la que se regenera éste, sino que es necesario buscar alternativas que disminuyan su velocidad de formación simultáneamente, hasta que ambas queden equilibradas.

### 1.3. Comparación entre *CFBR* y *TZFBR*

Se ha comparado la velocidad de formación de coque en el reactor de lecho fluidizado convencional (*CFBR*) con la que se produce en el reactor de dos zonas (*TZFBR*), los resultados obtenidos se muestran en la Figura 44.

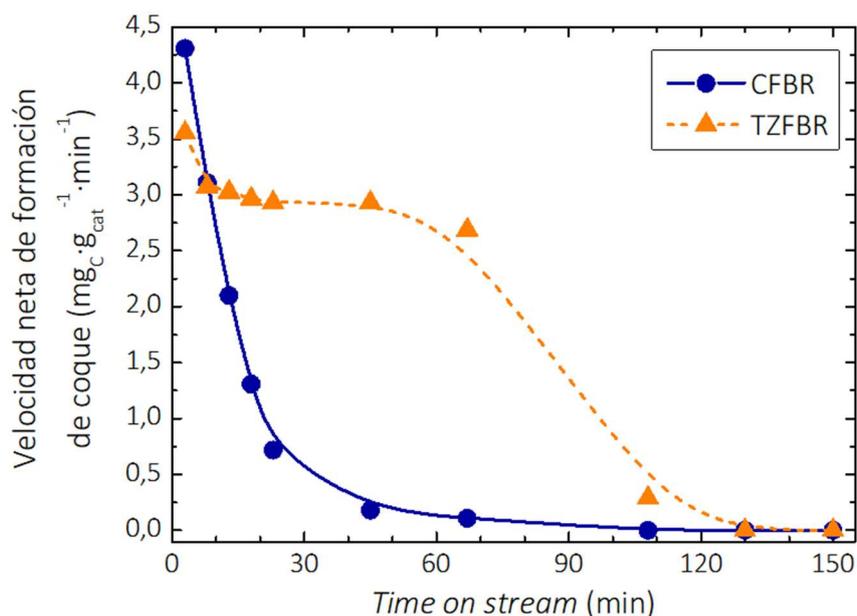


Figura 44. Velocidad neta de formación de coque en función del tiempo de alimentación de metanol y del tipo de reactor utilizado.

En el *CFBR* se parte de una velocidad de formación elevada que disminuye rápidamente debido a que en los poros del catalizador se forma el coque, con lo que éste satura. En el *TZFBR*, al existir combustión de los productos carbonosos, la velocidad neta de formación de coque es menor a tiempos cortos y la desactivación es más lenta. A tiempos largos, esta velocidad disminuye a causa de la continua acumulación de productos carbonosos ya que la velocidad de combustión no es suficiente para equilibrar a la de formación.

## 2. Reactor de lecho fluidizado de dos zonas:

### Ensayos sin coalimentación de agua

La aplicación del reactor fluidizado de dos zonas al proceso MTO se ha llevado a cabo mediante el estudio de dos de las variables que más afectan al proceso: temperatura y concentración de oxígeno en la regeneración. En este estudio se ha observado el efecto que tienen éstas sobre la conversión, el rendimiento a productos y la evolución de la desactivación, para

posteriormente comparar estos resultados con los obtenidos en el reactor de lecho fluidizado convencional.

## 2.1. Efecto de temperatura y caudal de oxígeno

Se ha estudiado el efecto de la temperatura (500 y 550 °C) y de la concentración de oxígeno alimentado a la zona de regeneración (7,5 y 10,8 % en volumen) sobre la conversión, el rendimiento a productos y la desactivación. Los resultados obtenidos para la conversión y el rendimiento a olefinas se muestran en la Figura 45.

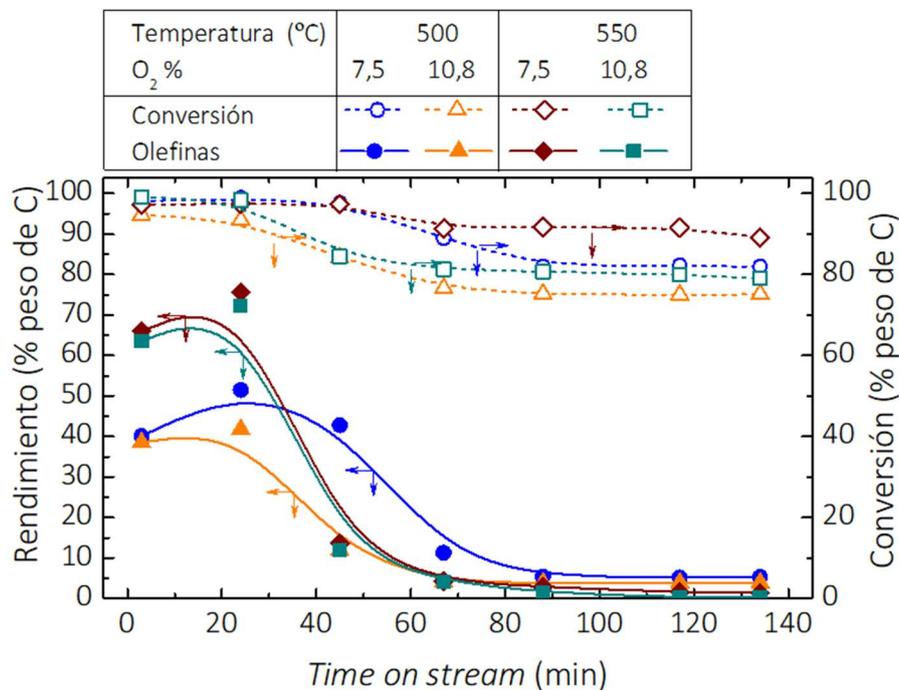


Figura 45. Evolución de la conversión y el rendimiento a olefinas en función del tiempo, de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el reactor de dos zonas.

Inicialmente la conversión se encuentra por encima del 95 % en todos los casos. Sin embargo, ésta disminuye más rápido a 550 °C, lo que puede atribuirse a que a esta temperatura el catalizador posea mayor tendencia a formar coque (capítulo 3). Además, tras la desactivación, la conversión se estabiliza en valores más altos a 550 °C, efecto que puede ser atribuido a la

acción del mecanismo secundario, que se ve favorecido a mayor temperatura. Alimentar mayor concentración de oxígeno también afecta a la conversión, siendo menor para los ensayos con 10,8 % de O<sub>2</sub>. Este efecto se puede explicar considerando que la conversión alcanzada en el catalizador desactivado es principalmente debida al mecanismo secundario de transformación del metanol por acción del coque. Cabe esperar que la concentración de coque en el equilibrio sea menor con una alimentación más rica en oxígeno, y eso reduciría la conversión por este mecanismo.

El rendimiento inicial a olefinas es mayor a 550 °C (65 % frente a 40 %). Conforme la reacción avanza, éste evoluciona de forma similar para ambas temperaturas, aumentando hasta un 75 % a 550 °C y hasta 43 – 50 % a 500 °C, ambos a los 23 min. Como se ha observado que la desactivación es más rápida a mayor temperatura, para 550 °C el rendimiento a olefinas cae próximo a cero a los 60 min aproximadamente, mientras que lo hace a los 90 min para 500 °C. Este efecto se ve acelerado cuando se alimenta una mayor concentración de oxígeno, y lo hace en mayor medida a 500 °C, cuando el oxígeno no reaccionado asciende a la zona de reacción y quema parte de las olefinas producidas.

El mecanismo secundario citado anteriormente también se ve afectado por la temperatura y la concentración de oxígeno. En la Figura 46 se muestra la evolución temporal del rendimiento a CH<sub>4</sub> y CO, y el efecto de estas variables sobre dicha evolución.

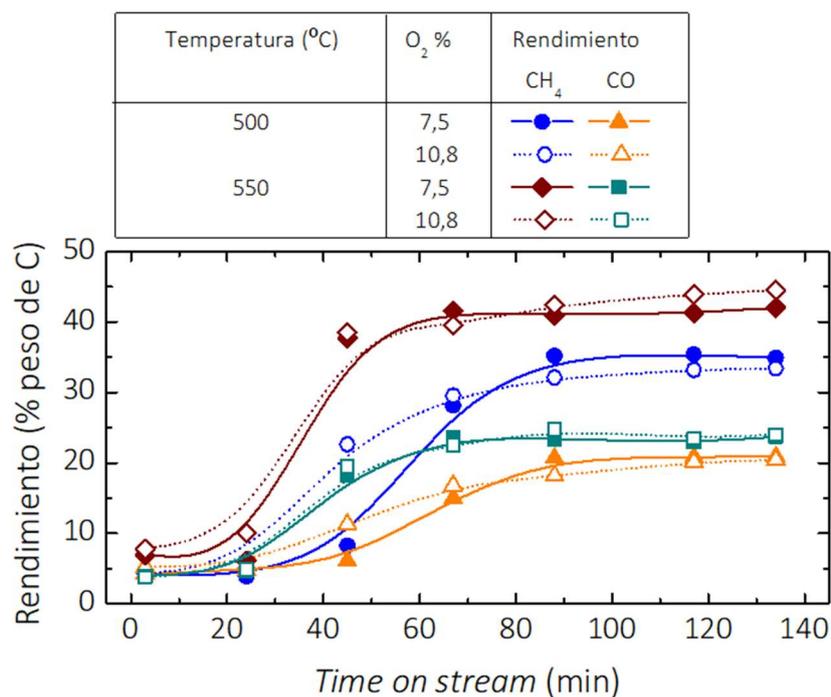


Figura 46. Evolución del rendimiento a CH<sub>4</sub> y CO en función del tiempo, de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el reactor de dos zonas.

La evolución de los rendimientos a CH<sub>4</sub> y CO sigue la tendencia observada en el reactor convencional. Inicialmente éstos parten próximos al 5 % y se incrementan conforme se produce la desactivación del catalizador. Sin embargo, al existir reacción y regeneración de forma simultánea, el CO a la salida del reactor será la suma del producido por combustión del coque y el obtenido por el mecanismo de reacción secundario. Debido a esto, asignar la contribución de uno u otro a un cambio en el rendimiento observado es una tarea compleja y cuando se hable de ello se hará desde un punto de vista hipotético, pues no se tienen análisis del gas en la transición entre las dos zonas del reactor, que podrían confirmar esta hipótesis.

Como la desactivación es más rápida a 550 °C, el incremento en los rendimientos a CH<sub>4</sub> y CO también lo es, así como el valor final que alcanzan éstos cuando el catalizador se encuentra totalmente desactivado. Esto último se debe a que la conversión también es mayor a 550 °C.

El aumento en la concentración de oxígeno también afecta a la evolución de los rendimientos, pero lo hace de diferente forma en función de la temperatura. A 500 °C existen dos periodos bien diferenciados, cuya transición se da a los 75 min aproximadamente. En el primero, el rendimiento a CH<sub>4</sub> y CO es mayor cuando más oxígeno se alimenta. Esto se puede explicar suponiendo que alimentar mayor concentración de oxígeno implica que mayor parte de éste llegue a la zona de reacción, quemando los productos más reactivos (olefinas), aumentando así los rendimientos a CH<sub>4</sub> (que es menos reactivo) y CO (que proviene de la combustión de éstas). En la segunda etapa, mayor concentración de oxígeno disminuye los rendimientos a CH<sub>4</sub> (ya que éste es el que reacciona al no existir producción de olefinas) y a CO. Este último debido a que al consumirse CH<sub>4</sub>, se produce menor cantidad de CO por mol de oxígeno que si lo hacen otras moléculas con mayor relación C/H. A 550 °C la tendencia es similar, aunque se debe tener en cuenta que ésta se ve desplazada en el tiempo debido a que el catalizador se desactiva antes. Además, a esta temperatura los rendimientos obtenidos cuando el catalizador se desactiva son mayores para mayor concentración de oxígeno, lo que puede atribuirse a que a esta temperatura la conversión de oxígeno en la zona de regeneración es mayor, y por tanto asciende menor cantidad de oxígeno a la zona de reacción.

Adicionalmente, se ha analizado la evolución en los rendimientos de CO<sub>2</sub> y coque. Éstos se ven afectados por la temperatura y la concentración de oxígeno alimentada a la zona de regeneración, y el cambio que se observa en ellos se muestra en la Figura 47.

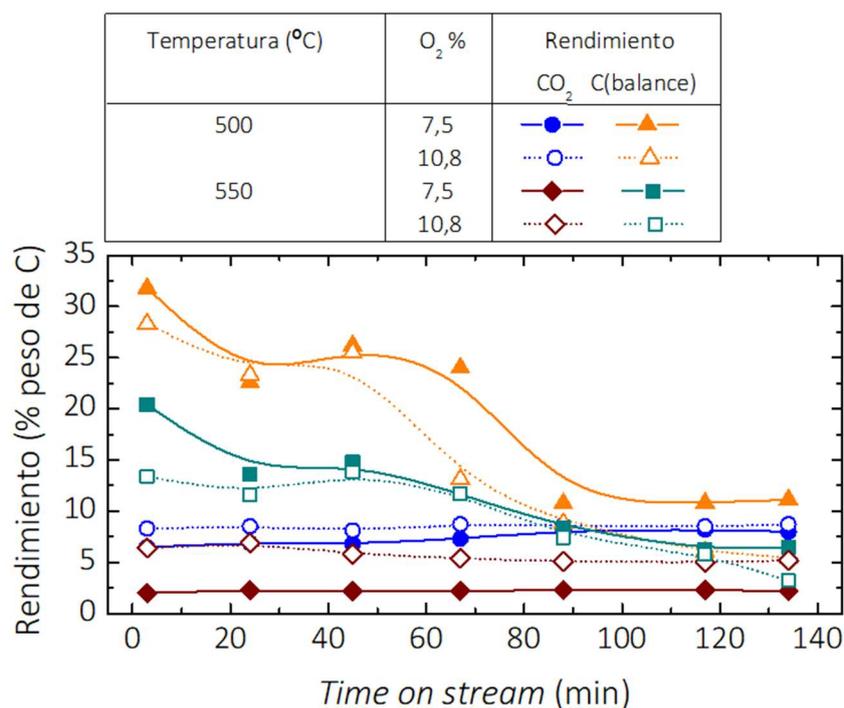


Figura 47. Evolución del rendimiento a CO<sub>2</sub> y coque en función del tiempo, de la temperatura y del caudal de oxígeno en el reactor de dos zonas.

La evolución en el rendimiento a coque presenta una tendencia similar independientemente de la temperatura y la concentración de oxígeno en el rango estudiado.

Inicialmente, se parte de rendimientos altos a coque, que disminuyen con el tiempo. Estos rendimientos son más altos para 500 °C que para 550 °C, lo que puede atribuirse a un cambio en la naturaleza del coque formado. A menor temperatura, se cree que las especies carbonosas que se forman son principalmente carbocationes de benceno muy metilados, que debido a su mayor tamaño bloquean los poros de la zeolita. A mayor temperatura, las principales especies que se forman son poliaromáticos neutros, cuya menor relación C/H hace que sean menos reactivas [34,36,114,242]. Según esto, el coque formado a 500 °C contiene más átomos de carbono por molécula, lo que explica que a esta temperatura se contabilice mayor rendimiento a C que a 550 °C, donde se ha observado un rendimiento menor. El rendimiento a CO<sub>2</sub> mantiene la tendencia observada para el coque. Al aumentar la

temperatura disminuye éste porque, aunque la velocidad de regeneración se ve favorecida, las especies que se forman a 550 °C son menos reactivas, se consigue eliminar menor cantidad de éstas, y por tanto se obtiene menor rendimiento a CO<sub>2</sub>.

La concentración de oxígeno alimentada también afecta a los rendimientos a coque y a CO<sub>2</sub>. Sobre el primero lo hace de forma inversa, disminuyendo el rendimiento a coque al alimentar mayor concentración de O<sub>2</sub>, puesto que el catalizador se regenera en mayor medida. El efecto sobre el segundo es directo, pues mayor concentración de oxígeno hace que se regenere más coque y por tanto que aumente el rendimiento a CO<sub>2</sub>.

## 2.2. Comparación entre el CFBR y el TZFBR

En este apartado se comparan los resultados anteriores con los obtenidos en el reactor de lecho fluidizado convencional. Para ello se trabaja a 500 °C, con un 7,5 % O<sub>2</sub> alimentado a la zona de regeneración y con una ratio MeOH: N<sub>2</sub> = 2:1 alimentado a la zona de reacción. En la Figura 48 se presenta la distribución inicial de productos para ambos reactores.

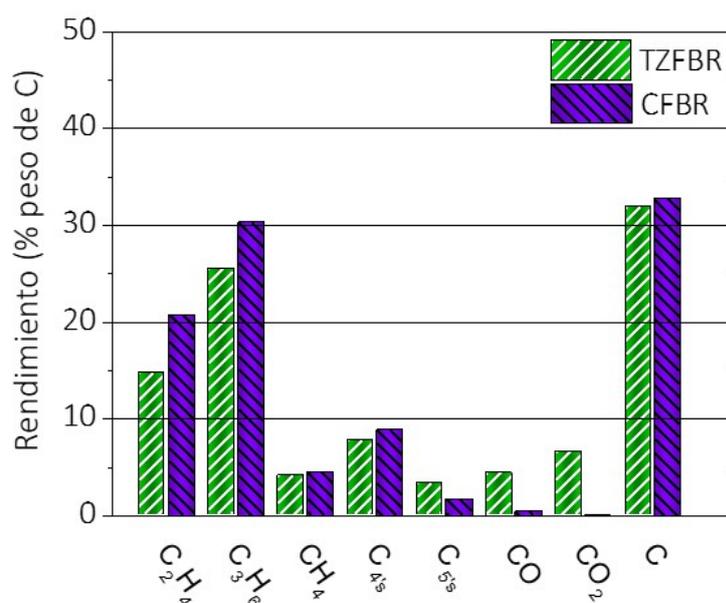


Figura 48. Distribución inicial de productos en función del tipo de reactor utilizado (*TOS* = 3 min).

La distribución de productos obtenida en los primeros minutos de reacción es similar para ambas configuraciones de reactor. Sin embargo, existen diferencias entre los rendimientos a hidrocarburos, y a CO y CO<sub>2</sub>.

La discrepancia observada entre los rendimientos a hidrocarburos (en suma, un 12,7 % menores para el *TZFBR*) se debe a la combustión de éstos con el oxígeno no reaccionado en la zona inferior, que al llegar a la zona superior los quema produciendo CO y CO<sub>2</sub> (que, en suma, aumentan su rendimiento un 10,7 % frente al obtenido en el *CFBR*). Este fenómeno de combustión de algunos productos se ha observado con anterioridad en el estudio de combustión de coque, donde se alimentaba oxígeno a un lecho completamente coquizado y la conversión del mismo no era del 100 % con un 7,5 % de O<sub>2</sub>.

Por último, el rendimiento a coque es similar con ambos reactores. Esto se debe a que, a pesar de existir más de un 30 % de éste, la velocidad de regeneración se ve limitada por la temperatura y la concentración de coque en el lecho, siendo ésta última baja en los primeros minutos de reacción.

La distribución de productos cambia con el tiempo. Esta evolución se presenta, para la conversión y el rendimiento a olefinas, en la Figura 49.

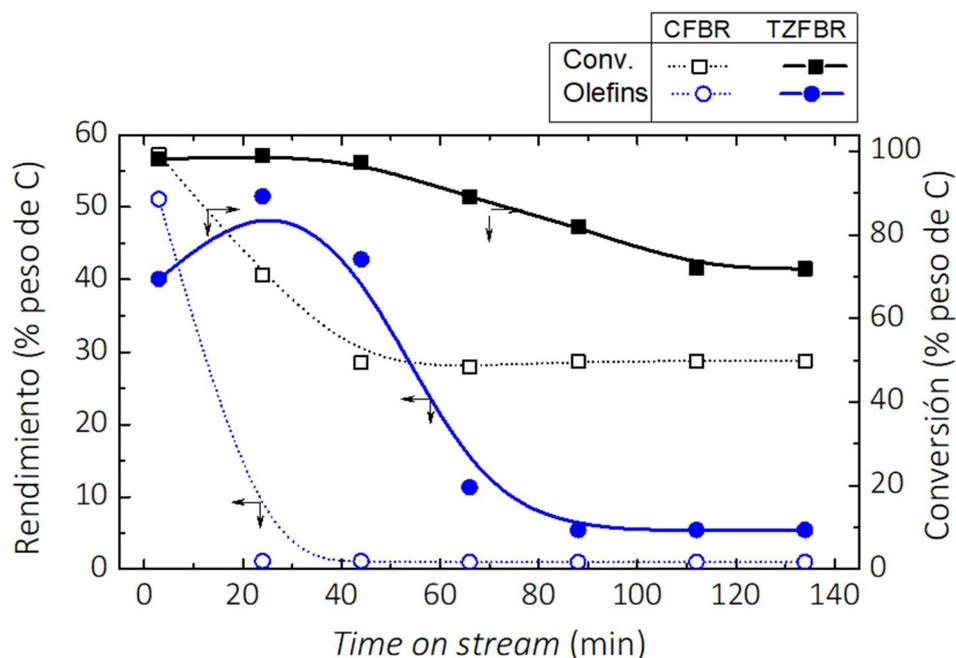


Figura 49. Evolución de la conversión y el rendimiento a olefinas en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado.

La evolución de la conversión se debe a la desactivación del catalizador. Con el *CFBR*, ésta se produce en torno a los 23 min de reacción, lo que se traduce en una caída de la conversión hasta estabilizarse en un 50 %. Con el *TZFBR* la tendencia es similar, aunque la caída de la conversión se ve retrasada hasta los 90 min aproximadamente, momento en el que ésta se estabiliza en un 70 % aproximadamente.

Cabe destacar que entre ambos reactores existen discrepancias observadas para la conversión final. Éstas se deben a que en el *TZFBR* se produce la regeneración continua del catalizador (incluso cuando éste se encuentra saturado de coque), por lo que la fracción de éste que se regenera en cada minuto permite que mayor parte del metanol se convierta. Es por esto que con el *TZFBR* se obtiene mayor conversión final.

Con el reactor de dos zonas es posible observar un cambio en el rendimiento a olefinas que no se observa en el reactor convencional. En éste, se parte de un rendimiento del 40 % que aumenta hasta un 51 % a los

23 min para caer progresivamente hasta un 5 % a los 90 min. Con el *CFBR*, se parte de un rendimiento del 51% que cae próximo a cero a los 23 min. Esto podría indicar que, durante la reacción, existe un cambio en el mecanismo de reacción que no es posible observar con el reactor convencional debido a la rápida desactivación del catalizador en éste.

La evolución del rendimiento a olefinas presentada en la Figura 49 se debe a un cambio en la distribución individual de cada una de éstas: etileno y propileno. Éste se muestra en la Figura 50.

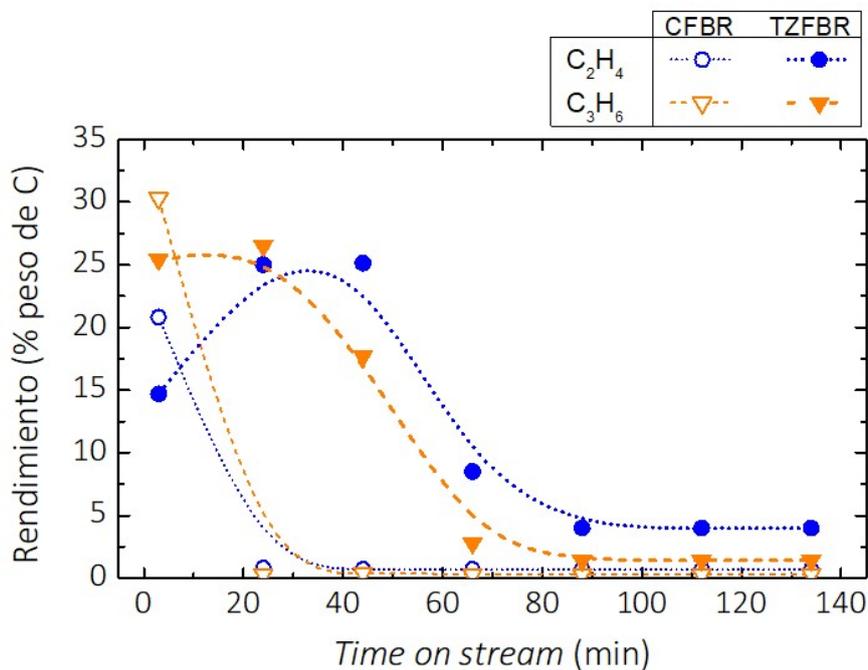


Figura 50. Evolución del rendimiento a propileno y etileno en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado.

La evolución del rendimiento a cada de las olefinas difiere en función de si se opera con un reactor u otro. En el reactor *CFBR* predomina la producción de etileno sobre la de propileno (30 % frente 21 % inicialmente) aunque ambos rendimientos disminuyen rápidamente debido a la desactivación del catalizador. Con el *TZFBR* se observa una evolución diferente a la anterior. Inicialmente el producto predominante es el propileno (con un rendimiento del 25 % frente al 15 % del etileno). Con el

tiempo, el rendimiento a éste se mantiene (e incluso aumenta ligeramente) hasta los 23 min, momento en el que comienza a disminuir progresivamente hasta un valor próximo a cero a los 90 min. El rendimiento a etileno evoluciona de otra forma, aumentando con el tiempo hasta un 25 % a los 23 min, y manteniéndose durante otros 20 min. A partir de los 43 min comienza a disminuir, siguiendo la tendencia que se observaba en el propileno, y se estabiliza cerca del 5 % a los 90 min.

Aunque ambos rendimientos presentan una tendencia similar pero desplazada con el tiempo, existe la posibilidad de que el mecanismo de formación de cada una de las olefinas obedezca a un mecanismo diferente. Esta hipótesis ha sido propuesta por otros autores, que sugieren que cada una de las olefinas sigue una ruta de formación diferente, aunque ambas se encuentren englobadas dentro del *mecanismo de doble ciclo* [167,220–225,243,244]. Según éste, el propileno se obtiene a partir del *ciclo de las olefinas*, mientras el etileno se produce mediante el *ciclo de los aromáticos*. Además de los productos que se obtienen de ellos, cada ciclo se ve favorecido de forma diferente según el estado de desactivación del catalizador. Así, el primero domina el proceso mientras el catalizador es activo, mientras que el segundo es el que predomina cuando el catalizador adquiere cierto grado de desactivación. Este mecanismo explicaría por qué se observa diferente tendencia en la evolución de los rendimientos a propileno y etileno, siendo el primero favorecido en los primeros minutos de reacción (cuando el catalizador no posee coque) mientras el segundo aumenta su rendimiento cuando el catalizador se va desactivando.

Además del cambio en el rendimiento a olefinas, la desactivación del catalizador se asocia, como se ha visto anteriormente, con el aumento en los rendimientos a CH<sub>4</sub> y CO. Adicionalmente, al operar en reactor de dos

zonas, se produce CO y CO<sub>2</sub> como consecuencia de la regeneración. La evolución de estos productos se muestra en la Figura 51.

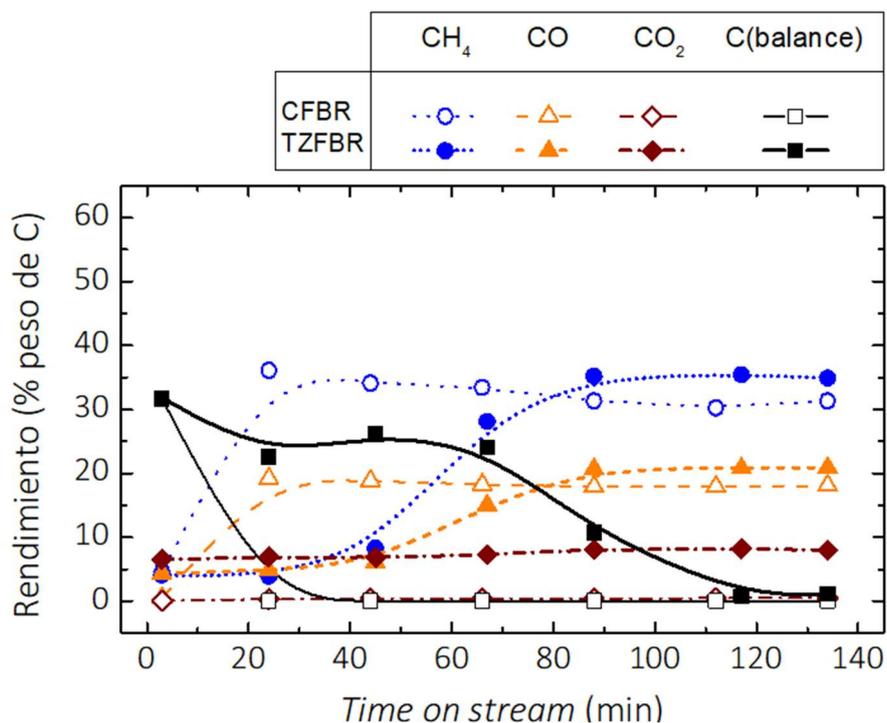


Figura 51. Evolución del rendimiento a CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y coque en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado.

La evolución de CH<sub>4</sub> y CO (resultado de la transformación de metanol por el mecanismo secundario) se ha observado con anterioridad en el *CFBR*. En éste, su rendimiento parte del 5 % y del 0 %, respectivamente, y aumentan hasta los 23 min cuando el catalizador se desactiva. A partir de ese tiempo se mantienen constantes en torno al 30 % y al 18 % respectivamente. En el *TZFBR* la evolución de estos rendimientos es similar, aunque el aumento se produce de forma más paulatina debido a que la desactivación el catalizador también lo es. Tras esto, a los 90 min los rendimientos a CH<sub>4</sub> y CO alcanzan el 35 % y el 21 % respectivamente.

Por otro lado, la regeneración que sucede en la zona inferior produce CO y CO<sub>2</sub>, que ascienden a la zona superior y abandonan el reactor. Además, si parte del oxígeno alimentado llega a la zona de reacción, se consumirá para quemar parte de los hidrocarburos producidos, lo que también generará CO

y CO<sub>2</sub>. Si se compara la evolución del rendimiento a CO<sub>2</sub> entre ambos reactores, es posible observar que en el *CFBR* no se produce éste (rendimiento inferior al 1 %), mientras que el *TZFR* se obtiene un rendimiento inicial del 6,5 % que aumenta progresivamente hasta un 8,5 %. El hecho de que se obtenga CO<sub>2</sub> como producto, podría indicar que existe exceso de oxígeno alimentado, lo que podría favorecer la regeneración si ésta no se viera limitada por la temperatura y la altura de lecho.

Por último, la evolución del coque que se genera en la reacción también difiere entre ambos reactores. En el *CFBR* se parte de un rendimiento inicial cercano al 30 %, que disminuye rápidamente hasta cero a los 23 min, debido a la rápida saturación del catalizador. En el *TZFR*, se parte de un rendimiento inicial similar, que desciende entre los 3 y los 23 min hasta el 25 %. Este rendimiento se mantiene durante 42 min y posteriormente cae de nuevo hasta el 10 % a los 90 min, momento en el que el catalizador se satura de coque. En esta evolución es posible observar tres etapas bien diferenciadas, que concuerdan con el *mecanismo de doble ciclo* descrito anteriormente. Una etapa inicial entre los 0 y los 23 min, que correspondería con el periodo en el que el *ciclo de las olefinas* se ve favorecido (baja cantidad de coque en el catalizador y producción de olefinas, propileno sobre etileno), una segunda etapa entre los 23 y los 66 min, en la que domina el *ciclo de los aromáticos* (cierta cantidad de coque en el catalizador y producción de etileno) y finalmente, una tercera etapa a partir de los 90 min en la que el catalizador se encuentra saturado de coque. En esta última etapa la cantidad de coque se mantiene constante (rendimiento próximo a cero) debido a que se alcanza un equilibrio entre las velocidades de formación y regeneración del mismo, de forma que la misma cantidad de coque que se produce se regenera, obteniéndose como CO<sub>2</sub> y CO.

Al realizarse la regeneración del catalizador tras los ensayos en el *TZFBR*, se obtuvo que la masa de coque al final del experimento está próxima al 10 % del peso de éste, la misma que se obtiene en la regeneración tras los ensayos en el *CFBR* (capítulo 3) y la que se obtiene como suma de las especies volátiles y no volátiles (del análisis por TGA) en el reactor de lecho fijo (capítulo 4). Esto podría indicar que la cantidad de coque necesaria para desactivar totalmente el catalizador es independiente del tipo de reactor que se utilice.

### 3. Reactor de lecho fluidizado de dos zonas:

#### Ensayos con coalimentación de agua

La implementación del reactor de lecho fluidizado de dos zonas en el proceso MTO parece una alternativa prometedora para combatir el proceso de desactivación del catalizador. Sin embargo, a pesar de triplicar el tiempo en el que se producen olefinas antes de que la desactivación disminuya demasiado el rendimiento a éstas, este tiempo sigue sin ser suficiente para proponer un escalado de dicha tecnología.

Como vía adicional de mejora, se propone la coalimentación de agua junto con el metanol, la cual arrojó resultados prometedores en los ensayos en lecho fluidizado convencional (*CFBR*), en el capítulo 3. De las tres ratios molares estudiadas en éste, se ha seleccionado 1:1 MeOH: H<sub>2</sub>O, ya que es la que en mayor medida retrasa la desactivación del catalizador.

#### 3.1. Efecto de la temperatura

El agua, al adsorberse sobre los centros ácidos del catalizador, compite con las moléculas precursoras del coque haciendo que se reduzca en gran medida la formación de éste [39,226–230]. Al tratarse de un proceso

dominado por fenómenos de adsorción, dependientes de la temperatura, será necesario un estudio del efecto que ésta tiene.

En la Figura 52 se presenta la evolución de la conversión con el tiempo de alimentación de metanol para cada una de las temperaturas estudiadas (350 – 600 °C).

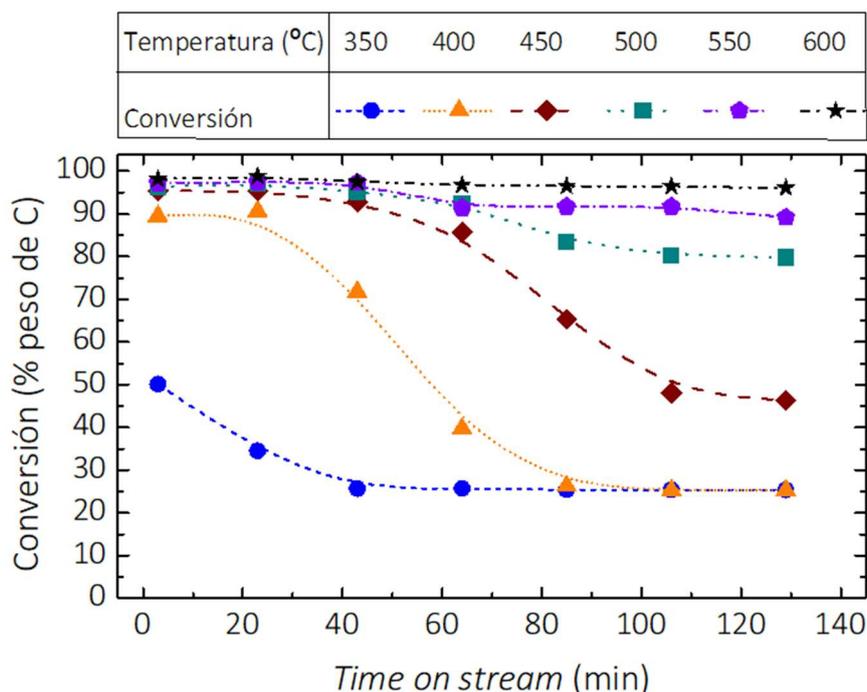


Figura 52. Evolución de la conversión en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

La evolución de la conversión se ve afectada por la temperatura, siendo este efecto diferente en función de en qué etapa del proceso se encuentre la reacción.

Para tiempos cortos, cuando el catalizador posee baja concentración de coque y los productos principales son las olefinas, la conversión aumenta con la temperatura. Este aumento es brusco entre 350 y 400 °C (donde se pasa de un 50,1 a un 89,5 %) y menos relevante para mayores temperaturas (para las cuales el aumento de conversión no es superior al 5 %).

Conforme se produce la saturación del catalizador por coque, la conversión disminuye. Dicha disminución es mayor para temperaturas intermedias, como 400 y 450 °C (donde se pasa de un 89,5 y un 95,4 % a un 25,3 y un 46,4 % respectivamente), que para temperaturas bajas (350 °C) o altas (500, 550 y 600 °C), donde la conversión pasa de un 50,1, 96,3, 97,2 y 98,2 % a un 25,4, 79,8, 89,2 y 96,1 % respectivamente.

Cuando el catalizador se encuentra desactivado y el mecanismo que domina la reacción es la producción de CH<sub>4</sub> y CO, la conversión aumenta con la temperatura. Esto se debe principalmente a que el mecanismo de reacción secundario está fuertemente influenciado por ésta, tal y como se observaba en el *CFBR* (capítulo 3).

La temperatura también afecta a la evolución del rendimiento a olefinas. Este efecto se muestra en la Figura 53.

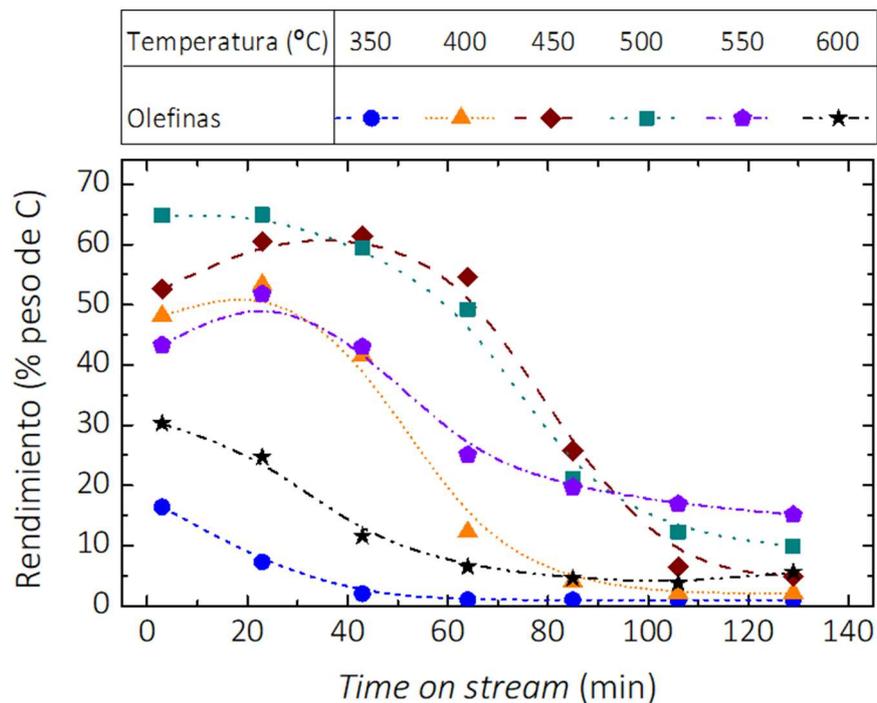


Figura 53. Evolución del rendimiento a olefinas en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

El rendimiento a olefinas se ve afectado por la temperatura debido a que ésta afecta tanto a la cinética de la reacción principal como a la desactivación del catalizador. Como ya se ha observado en ensayos con otros reactores, existen dos mecanismos de desactivación para la zeolita SAPO-34: la desactivación por bloqueo de poros (favorecida a bajas temperaturas, 300 – 500 °C) y la desactivación por formación de moléculas poco reactivas (favorecida a altas temperaturas, 500 – 700 °C) [34,36,112,214,215]. Debido a esto, el rendimiento inicial a olefinas aumenta con la temperatura entre 350 y 500 °C, alcanza un máximo a 500 °C y disminuye con ésta entre 500 y 600 °C. Conforme avanza la reacción, se produce la desactivación del catalizador y el rendimiento a olefinas disminuye.

La reducción de la desactivación es el resultado de dos efectos que se producen simultáneamente durante la reacción. Por un lado, la acción del agua, que al ser un fenómeno basado en la adsorción se ve favorecida a temperaturas bajas. Por otro lado, la regeneración del catalizador en la zona inferior, que al ser un proceso de combustión se ve favorecido a altas temperaturas. Esta combinación de efectos favorecidos a temperaturas contrapuestas hace que la reducción de la desactivación se incremente a temperaturas intermedias (400 – 550 °C), siendo máxima a 500 °C.

Las curvas de evolución de rendimiento a olefinas se obtienen como suma de las correspondientes curvas individuales de éstas, las cuales se muestran en la Figura 54 para el propileno y en la Figura 55 para el etileno.

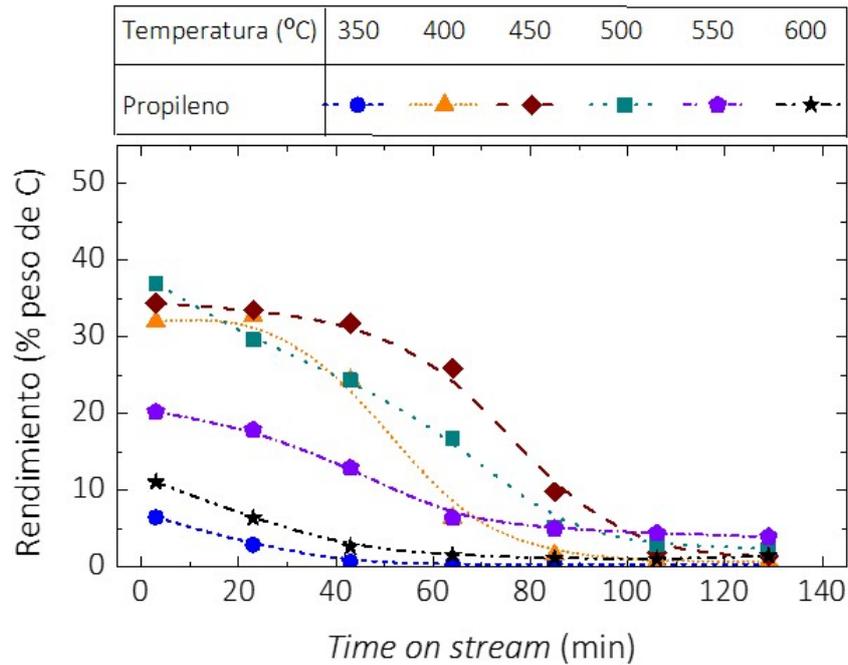


Figura 54. Evolución del rendimiento a propileno en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

El rendimiento inicial a propileno aumenta con la temperatura desde 350 °C (6,5 %) hasta 500 °C, temperatura para la cual alcanza un máximo del 36,9 %. A partir de ésta el rendimiento disminuye con la temperatura hasta 600 °C (11,1 %). Conforme la reacción avanza, el rendimiento a propileno disminuye para todas las temperaturas, aunque esta disminución es más paulatina a 400 y 450 °C ya que la desactivación a estas temperaturas también lo es. Cuando el catalizador se desactiva completamente, el rendimiento a propileno es inferior al 5 % a cualquier temperatura. Esta evolución corresponde a un mecanismo de formación basado en el *ciclo de las olefinas*, tal y como se ha comentado anteriormente.

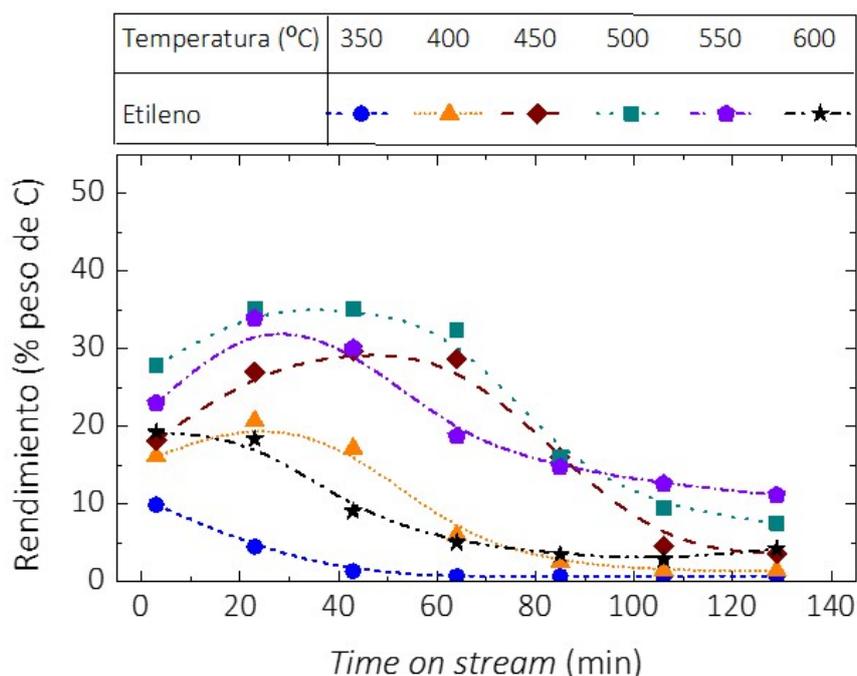


Figura 55. Evolución del rendimiento a etileno en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

Para el etileno, se parte de un rendimiento inicial que también presenta una tendencia similar. Aumenta desde 350 °C (10 %) hasta 500 °C, alcanzando un máximo del 27,9 %, para posteriormente disminuir con la temperatura hasta un 19,2 % a los 600 °C.

Como el mecanismo de formación del etileno se basa en el *ciclo de los aromáticos*, su rendimiento inicial aumenta temporalmente con el transcurso de la reacción. Este aumento es observable entre 400 y 550 °C y se hace máximo para 450 °C, donde el rendimiento aumenta de un 18,2 % a los 3 min hasta un 29,7 % a los 43 min. Además, la evolución de los rendimientos en este intervalo no es igual, puesto que no alcanzan un máximo en el mismo tiempo, lo que podría deberse a que la desactivación del catalizador no sucede de igual forma para todas las temperaturas (desactivación por bloqueo de poros y/o por formación de moléculas poco reactivas).

Finalmente, cuando el catalizador se satura, los rendimientos a etileno caen, aunque su valor final es superior a los obtenidos para el propileno. En concreto a 500 y 550 °C, donde se estabilizan en valores de 7,5 y 11,1 % respectivamente. Esto último podría deberse a dos cosas: *i)* el mecanismo de formación del etileno (que sucede cuando la superficie del catalizador se encuentra parcialmente desactivada) o *ii)* el menor diámetro cinético del etileno le permite difundir por los poros del catalizador parcialmente ocluidos.

Adicionalmente, si se representa de forma conjunta las curvas de rendimiento anteriores para cada temperatura, existe un *TOS* para el que la evolución del rendimiento a etileno se cruza con la de rendimiento a propileno. Si se repite este proceso para todas las temperaturas, es posible obtener la curva de cruce de rendimientos con la temperatura (Figura 56).

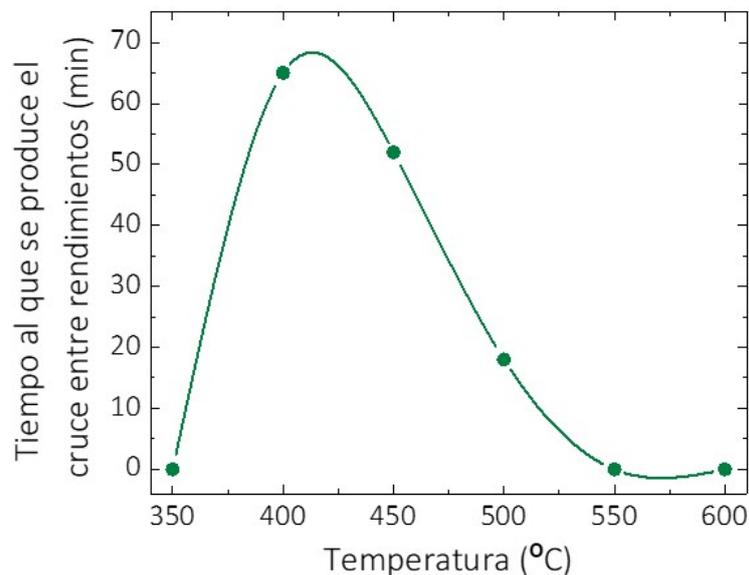


Figura 56. Cruce entre los rendimientos a etileno y propileno en función de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

Este cruce de rendimientos indica el instante en el que la olefina principal que se obtiene cambia, fenómeno que podría indicar un cambio en el mecanismo que domina la reacción. Este cambio, consistiría en la transición

desde el ciclo de las olefinas hacia el ciclo de los aromáticos, ya que el primero se ve favorecido para baja concentración de coque en el catalizador mientras que el segundo lo hace para mayor concentración de éste.

Según esto, para las condiciones de reacción seleccionadas existiría un máximo en torno a 425 °C en el cual la desactivación se vería retrasada lo suficiente para permitir que el propileno fuese el producto principal durante casi 70 min. Para temperaturas inferiores o superiores a ésta, la desactivación se vería acelerada y la transición entre los ciclos olefínico y aromático sucedería antes.

Al igual que ocurre con el rendimiento a olefinas, el rendimiento a CH<sub>4</sub> y CO también se ve afectado por la temperatura. Este efecto se presenta en la Figura 57 A para el CH<sub>4</sub> y en la Figura 57 B para el CO.

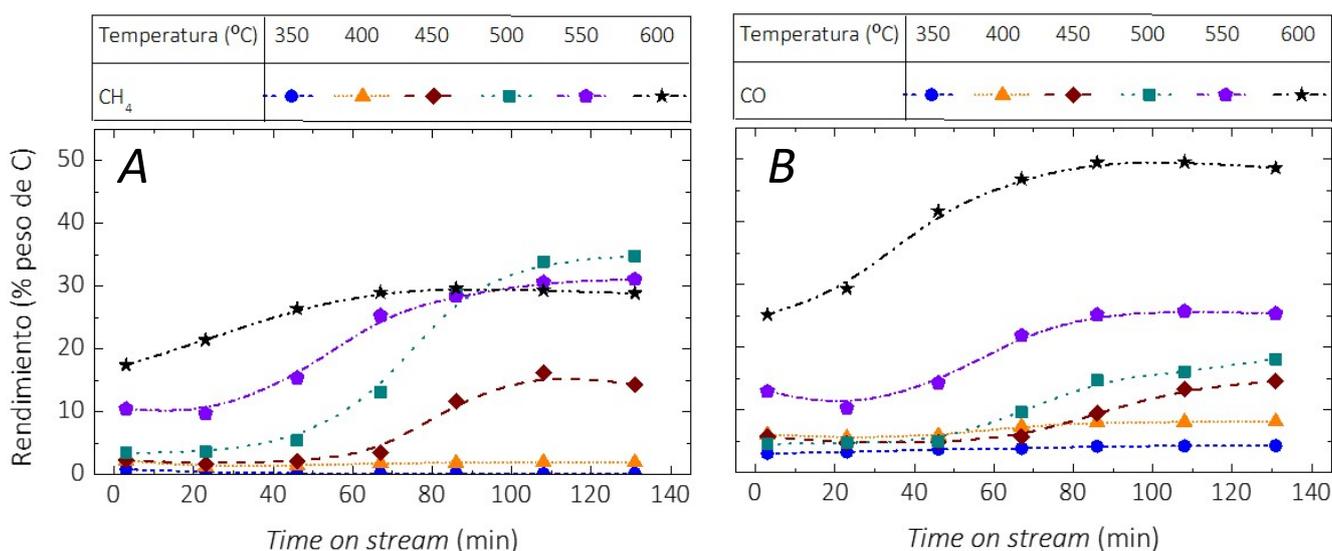


Figura 57. Evolución del rendimiento a CH<sub>4</sub> (A) y CO (B) en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

La evolución temporal del rendimiento a CH<sub>4</sub> y CO depende de dos factores: el estado de desactivación y la temperatura, tal y como se ha observado en los ensayos con el CFBR (capítulo 3).

De forma general, se puede observar que el rendimiento a  $\text{CH}_4$  aumenta con la temperatura. Éste se mantiene constante a para 350 y 400 °C durante todo el transcurso de la reacción, pero aumenta para temperaturas mayores. Entre 450 y 600 °C el rendimiento aumenta con la temperatura, tanto al inicio de la reacción como al final. Cabe destacar el rendimiento final a 600 °C es inferior al obtenido a 500 °C, lo que puede deberse a que el coque formado a 600 °C es menos reactivo [34,36,114,242] y, al no reaccionar con todo el oxígeno alimentado, se produce la combustión de  $\text{CH}_4$  en la zona de reacción.

El rendimiento a CO presenta una tendencia similar a la observada para el  $\text{CH}_4$ . Éste parte de valores próximos entre sí para temperaturas entre 350 y 500 °C, y de valores cada vez mayores para 550 y 600 °C. Conforme el catalizador se desactiva, se produce un aumento en el rendimiento a CO hasta que se éste se estabiliza, alcanzando valores mayores para mayor temperatura. Además, el incremento en el rendimiento que se produce cuando el catalizador se desactiva (diferencia entre el rendimiento inicial y final) es mayor cuanto mayor es la temperatura, lo que podría deberse a que la obtención de CO es el resultado de la combustión con el oxígeno alimentado y del mecanismo secundario de reacción, ambas favorecidas a mayor temperatura.

De la misma forma, los rendimientos a  $\text{CO}_2$  y coque también se ven afectados por la temperatura. En la Figura 58 A se muestra la evolución del rendimiento a  $\text{CO}_2$ , mientras que en la Figura 58 B se muestra la del coque.

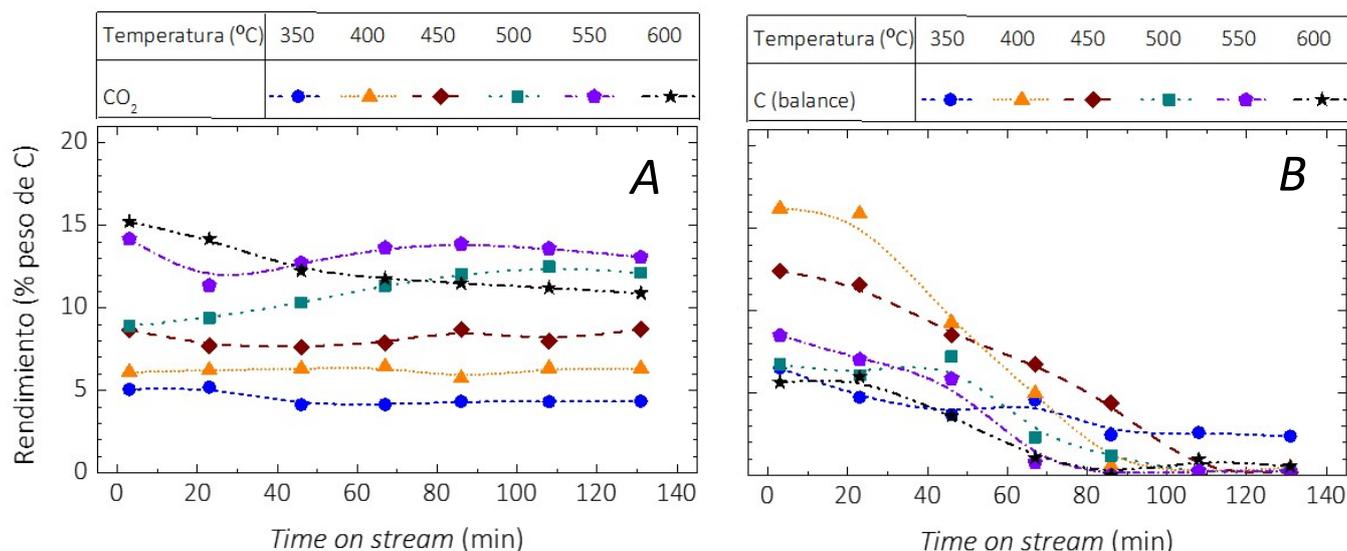


Figura 58. Evolución del rendimiento a CO<sub>2</sub> (A) y a coque (B) en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

El rendimiento a CO<sub>2</sub> aumenta con la temperatura. Además, éste se mantiene constante a lo largo de todo el tiempo de reacción entre 350 y 450 °C, lo que no sucede para temperaturas mayores. A 500 °C el rendimiento aumenta con el tiempo, ya que conforme el catalizador se desactiva, el oxígeno alimentado reacciona en mayor medida con el coque, produciéndose más CO<sub>2</sub>. A 550 y 600 °C el rendimiento parte de valores mayores, ya que por la baja concentración de coque se produce la combustión de los productos de reacción, para disminuir posteriormente. La disminución del rendimiento a CO<sub>2</sub> concuerda con el aumento observado en el CO. Esto se debe a que, al aumentar la concentración de coque, la combustión que se produce en la zona de regeneración produce CO en lugar de CO<sub>2</sub>.

Por último, el rendimiento a coque también se ve afectado por la temperatura. A 350 °C la conversión de metanol es baja (en torno al 50 %), por lo que la formación de coque también lo es. A 400 °C la conversión aumenta (a un 89,5 %), por lo que también lo hace la formación de coque.

Además, a esta temperatura el mecanismo de desactivación dominante es la formación de moléculas grandes (con más de 5 átomos de carbono) que bloquean los poros del catalizador. Entre 400 y 600 °C, el rendimiento a coque disminuye con el aumento de la temperatura, lo que se debe a dos efectos. Por un lado, existe un cambio en el mecanismo de desactivación por el cual se pasa del bloqueo de poros a la formación de moléculas poco reactivas que ocupan los centros ácidos [34,36,114,242], siendo estas últimas de menor tamaño. Por otro lado, la velocidad de combustión de coque aumenta, por lo que la acumulación de coque disminuye.

### 3.2. Efecto del caudal de oxígeno en la zona de regeneración

Como se ha observado con anterioridad, la temperatura afecta no solo al proceso de formación de coque que se lleva a cabo en la zona superior del reactor, sino también al de combustión de éste que se produce en la zona inferior, donde se alimenta el oxígeno necesario para la regeneración.

Debido a esto, además de estudiar el efecto de la temperatura sobre el proceso, es necesario realizar un estudio del efecto que tiene la concentración de oxígeno. Para esto, se han seleccionado tres temperaturas de las estudiadas en el apartado anterior (500, 550 y 600 °C) y para cada una de ellas se ha alimentado dos concentraciones de oxígeno a la zona de reacción (7,5 y 10,8 % en volumen). La selección de las temperaturas se ha realizado en base a los resultados de conversión, rendimiento y formación de coque, así como al criterio de que la combustión de coque se ve favorecida con la temperatura. En todos los ensayos se ha mantenido la ratio molar 1:1 MeOH: H<sub>2</sub>O.

En la Figura 59 se presenta la evolución de la conversión con el tiempo de alimentación de metanol en función de la temperatura y la concentración de oxígeno.

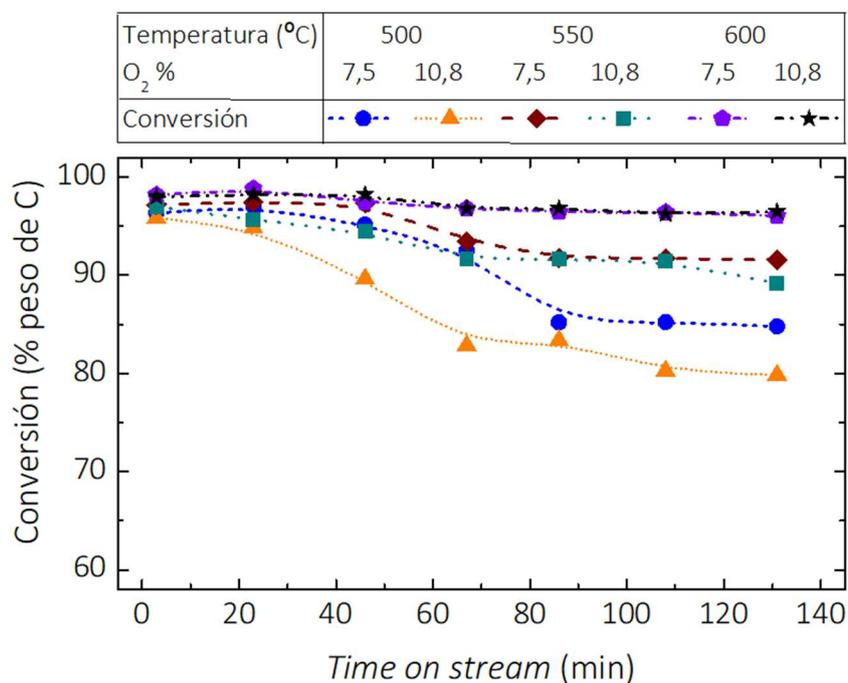


Figura 59. Evolución de la conversión en función del tiempo, de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

Para tiempos cortos de reacción, no existe diferencia apreciable en la conversión obtenida, ya que en todos los casos es superior al 95 %. Conforme avanza la reacción, la conversión cae, y lo hace antes para mayor concentración de oxígeno. Sin embargo, esta diferencia entre las curvas de conversión a 7,5 y 10,8 % de oxígeno disminuye para temperaturas mayores, siendo prácticamente nula para 600 °C.

La concentración de oxígeno alimentado a la zona inferior del *TZFBR* también afecta al rendimiento a los productos de reacción. De estos, la evolución del rendimiento a olefinas se muestra en la Figura 60.

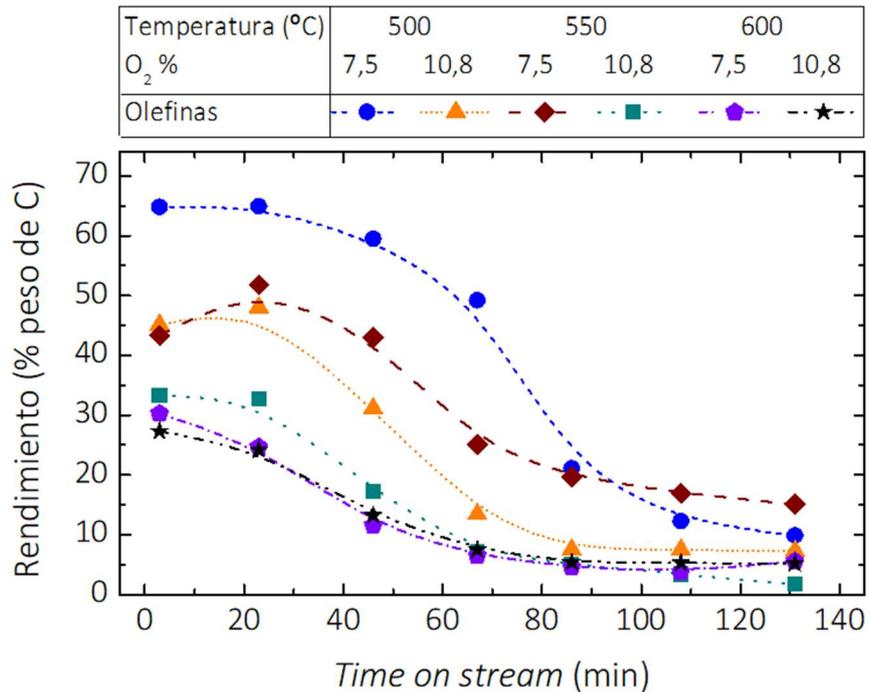


Figura 60. Evolución del rendimiento a olefinas en función del tiempo, de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

De forma general, la evolución de las curvas de rendimiento a olefinas presenta una tendencia clara. Al alimentar mayor concentración de oxígeno a la zona de regeneración, su conversión disminuye. Este efecto es mayor en los primeros minutos de reacción, en los cuales, al existir menor concentración de coque, mayor cantidad de oxígeno asciende a la zona superior, reacciona con las olefinas (que a este tiempo son los productos mayoritarios) y hace que su rendimiento caiga. A tiempos de reacción mayores, dicho efecto se ve reducido por la ausencia de olefinas en el medio.

Adicionalmente, la diferencia entre los rendimientos iniciales obtenidos con 7,5 y 10,8 % de oxígeno disminuye con la temperatura. Esta diferencia es de un 19,7 % a 500 °C, de un 13,4 % a 550 °C y de un 3 % a 600 °C, lo que podría deberse a que con el aumento de la temperatura disminuye la adsorción de agua y, por tanto, aumenta la formación de coque. Esto a su

vez favorece la conversión de oxígeno en la zona de regeneración (tanto por el aumento de la temperatura como por el aumento de la concentración de coque), lo que hace que menor cantidad de éste alcance la zona de reacción y queme los productos.

Las curvas de rendimiento obtenidas en la Figura 60 son el resultado de la combinación de las curvas individuales de rendimiento a propileno y etileno, las cuales se muestran en la Figura 61 A y B respectivamente.

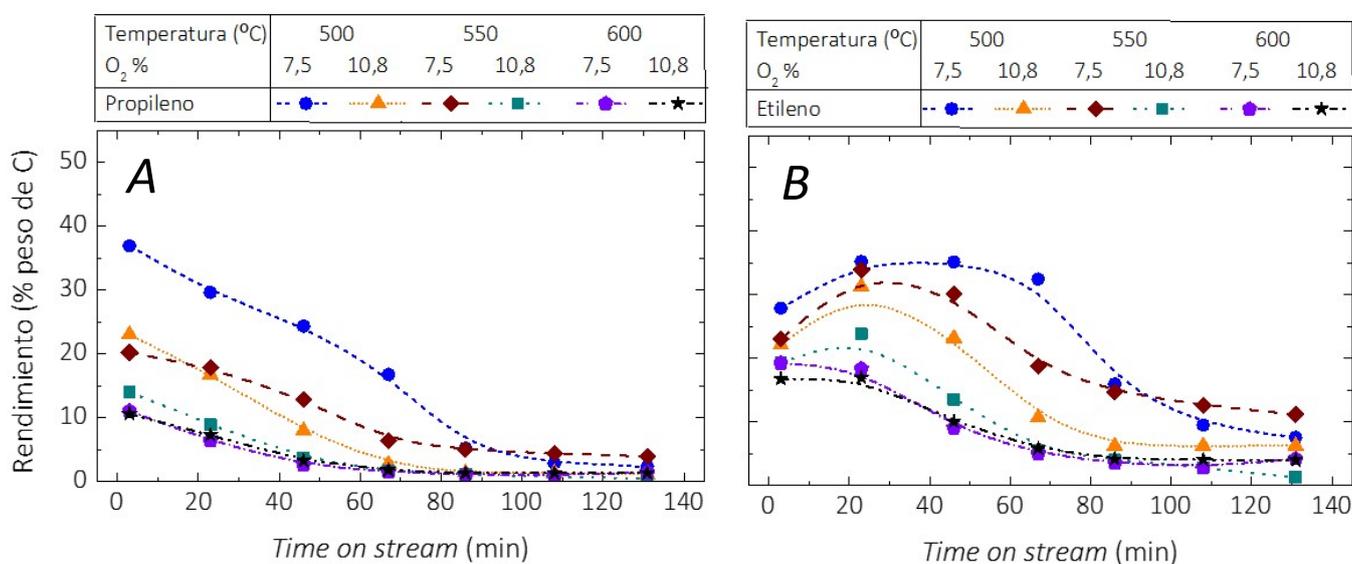


Figura 61. Evolución del rendimiento a propileno (A) y a etileno (B) en función del tiempo, de la temperatura y de la concentración de oxígeno en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

La evolución de los rendimientos a propileno y etileno sigue la tendencia observada para los ensayos sin coalimentación de agua (Figura 54 y Figura 55 del apartado 3.1). El rendimiento a propileno es menor para mayor concentración de oxígeno alimentada para las tres temperaturas estudiadas. Esta tendencia también se observa para el rendimiento a etileno. En ambos casos, las diferencias entre los rendimientos a 7,5 y 10,8 % de O<sub>2</sub> se deben a la combustión de las olefinas con el exceso de oxígeno que alcanza la zona de reacción, fenómeno que se ha descrito en mayor detalle anteriormente (Figura 60).

Además de a las olefinas, la concentración de oxígeno alimentado a la zona de regeneración también afecta a la evolución de los rendimientos de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ . Este efecto se muestra en la Figura 62 A y B, respectivamente.

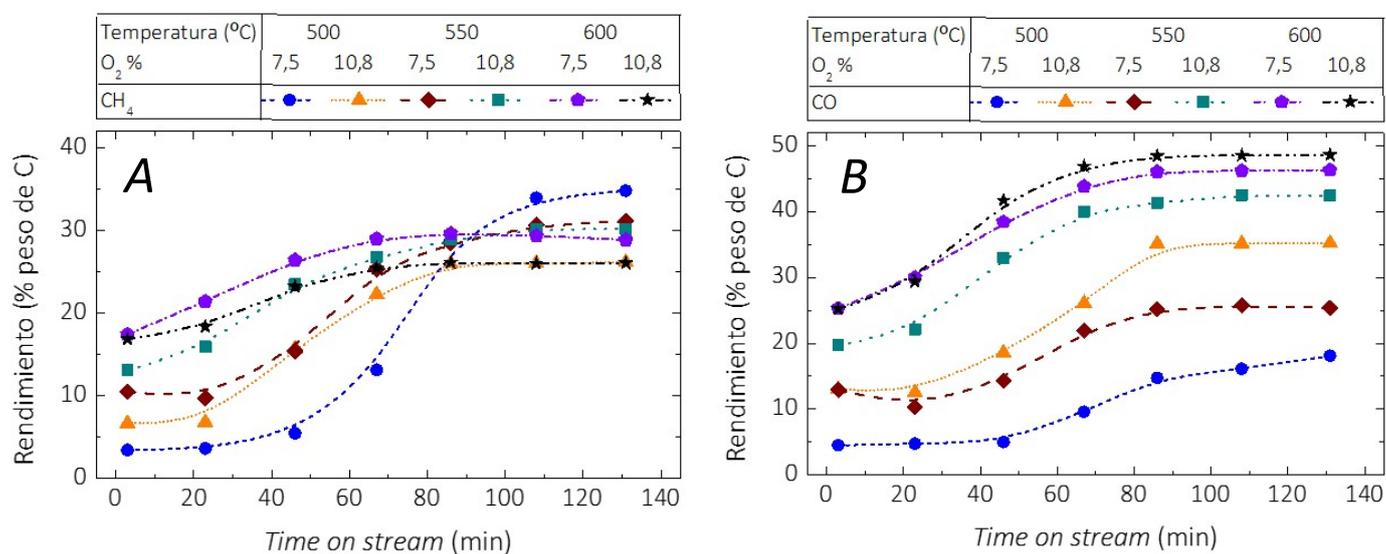


Figura 62. Evolución del rendimiento a  $\text{CH}_4$  (A) y  $\text{CO}$  (B) en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

La evolución en el rendimiento a  $\text{CH}_4$  presenta una tendencia similar a la observada en otros reactores. Su rendimiento aumenta con la temperatura, inicialmente porque el catalizador se desactiva antes y posteriormente porque su mecanismo de formación se ve favorecido con ésta. En el *TZFBF*, una mayor concentración de oxígeno alimentado aumenta el rendimiento a metano, aunque esta tendencia se invierte cuando el catalizador se desactiva totalmente por coque, ya que en este punto el oxígeno que alcanza la zona superior reacciona con el metano (que es el producto mayoritario).

El rendimiento a  $\text{CO}$  presenta una evolución creciente con el tiempo de alimentación de metanol, con la temperatura y con la concentración de oxígeno alimentada. El aumento del rendimiento con el tiempo se debe a un aumento de la concentración de coque en el catalizador, de forma que

se favorece tanto el mecanismo secundario como la regeneración en la zona inferior. Por otro lado, la temperatura favorece tanto dicho mecanismo secundario, como la regeneración, aunque esta última se ve limitada porque las especies carbonosas que se forman son menos reactivas [238,240]. Por último, este cambio en la naturaleza de las especies causantes de la desactivación explicaría la diferencia entre el rendimiento obtenido con 10,8 y 7,5 % de O<sub>2</sub>, siendo éste menor con el aumento de la temperatura (18,2 % para 500 °C, 17,1 % para 550 °C y 2,3 % para 600 °C).

Finalmente, en la Figura 63 se muestra la evolución del rendimiento a CO<sub>2</sub> (A) y a coque (B).

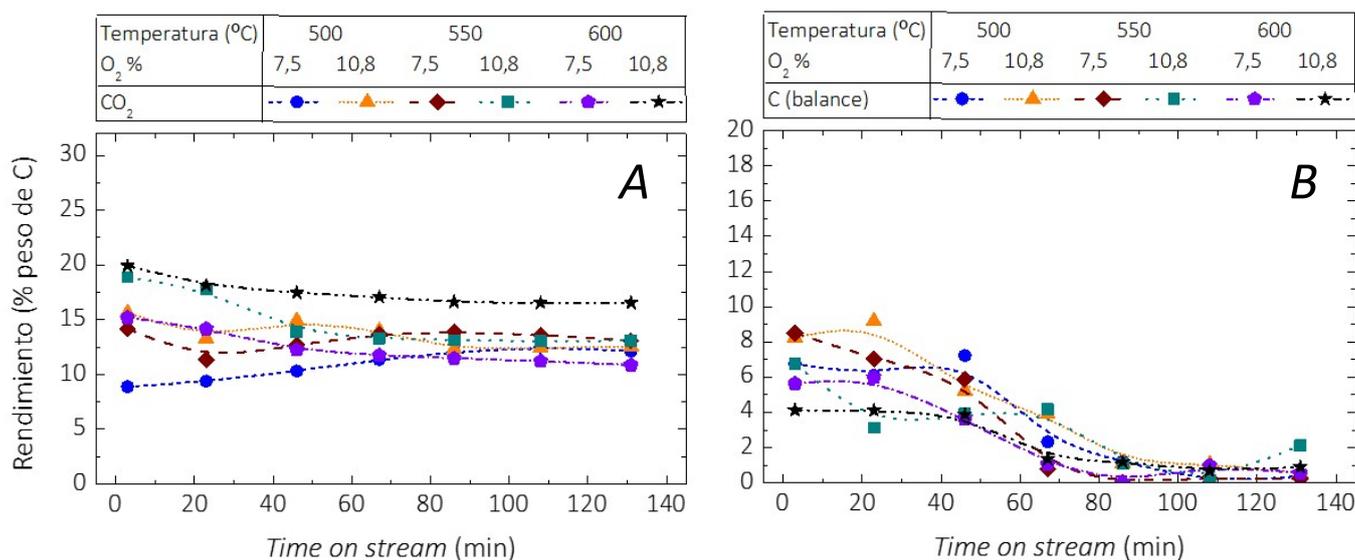


Figura 63. Evolución del rendimiento a CO<sub>2</sub> (A) y coque (B) en función del tiempo y de la temperatura en el reactor de dos zonas con coalimentación de agua.

Para el rendimiento a CO<sub>2</sub>, la tendencia observada cambia con el tiempo, con la temperatura y con la concentración de oxígeno. A tiempos cortos de reacción, tanto el aumento en la temperatura como el aumento de la concentración de oxígeno producen un aumento en el rendimiento a CO<sub>2</sub>. Sin embargo, a tiempos largos éste se estabiliza entre un 10 y un 15 %,

excepto para 600 °C y 10,8 % de O<sub>2</sub>, donde es algo mayor ya que en estas condiciones la regeneración se ve favorecida.

### 3.3. Comparación entre el *CFBR* y el *TZFBR*

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la comparación entre el *CFBR* y el *TZFBR* cuando en ambos se coalimenta agua junto al metanol. Esta comparación se ha realizado para 500 °C, con una ratio MeOH: H<sub>2</sub>O de 1:1 en la alimentación y con un 7,5 % de oxígeno alimentado a la zona de regeneración del *TZFBR*.

En la Figura 64 se presenta el rendimiento inicial a productos (para un tiempo de alimentación de metanol de 3 min).

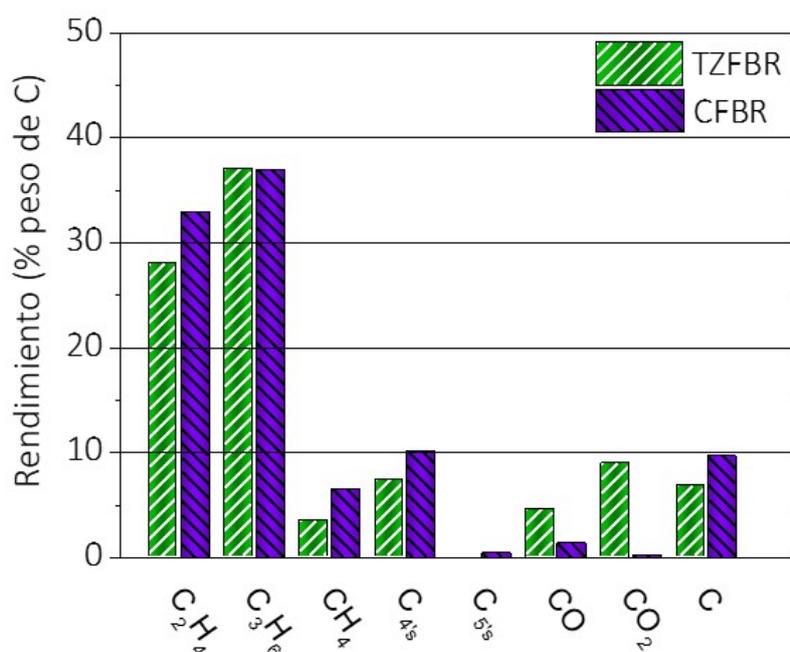


Figura 64. Distribución inicial de productos en función del tipo de reactor utilizado (*TOS* = 3 min). Ensayos con coalimentación de agua.

Es posible observar que en el *CFBR* se ha obtenido un 11,7 % más de rendimiento inicial a hidrocarburos, mientras que en el *TZFBR* se ha obtenido un 11,7 % más de rendimiento inicial a CO y CO<sub>2</sub>. Esta diferencia concuerda con los resultados observados anteriormente, y se puede

explicar a través de la reacción entre los hidrocarburos y el oxígeno no reaccionado que sucede en la zona superior del *TZFBR* para tiempos cortos. Por otro lado, cabe destacar que, en éste, parte del coque que se forma durante 3 min, se regenera en la zona inferior, lo que explicaría la diferencia entre los rendimientos iniciales a coque obtenidos en ambos reactores.

El rendimiento inicial observado no se mantiene constante con el tiempo, sino que evoluciona de forma diferente para las dos configuraciones de reactor estudiadas. Esta evolución se muestra para el rendimiento a olefinas y para la conversión en la Figura 65.

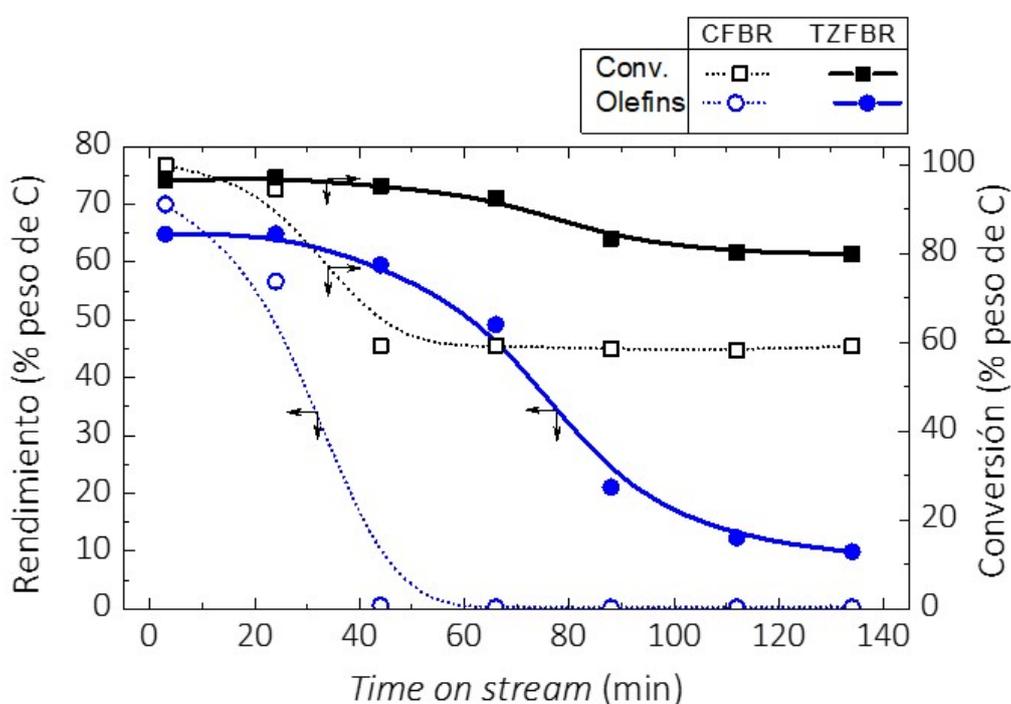


Figura 65. Evolución de la conversión y el rendimiento a olefinas en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado. Ensayos con coalimentación de agua.

Aunque el rendimiento inicial a olefinas es similar con ambos reactores, su evolución no lo es. Cuando se opera en configuración *CFBR*, el rendimiento a olefinas pasa de un 70 % a los 3 min a estar próximo al 0 % entre a los 44 min, lo que es indicativo de la rápida desactivación que sufre el catalizador (incluso con coalimentación de agua). En el *TZFBR*, el

rendimiento a olefinas también cae con el tiempo, pero esta disminución es más paulatina ya que la desactivación del catalizador se ve retrasada por el proceso regenerante que se lleva a cabo en la zona inferior del reactor. De esta forma, se pasa de un rendimiento a olefinas del 65 % a los 3 min, a un 60 % a los 44 min y a un 10 % a los 134 min.

La conversión sigue una tendencia similar. Con ambos reactores parte por encima del 95 %, sin embargo, en el *CFBR* disminuye rápidamente hasta un 60 % a los 44 min. Por el contrario, en el *TZFR*, la caída de la conversión es más lenta y no es hasta los 134 min que se alcanza un 80 % de conversión.

El cambio en la tendencia observada para la conversión puede atribuirse a dos factores. Primero, su evolución depende del estado de desactivación del catalizador, ya que éste influye directamente en el mecanismo dominante de reacción (producción de olefinas o de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ ). Y segundo, el valor final de la conversión depende de la presión parcial de agua en el medio, ya que ésta influye de forma directa sobre el equilibrio  $\text{MeOH}/\text{DME}/\text{H}_2\text{O}$  y, por tanto, sobre el mecanismo secundario de reacción (dominante cuando el catalizador se desactiva). Esto se ha observado anteriormente para el *CFBR* (capítulo 3) y cobra especial importancia en el *TZFR*, donde la corriente de la zona inferior se mezcla con la de alimentación, disminuyendo la presión parcial de agua.

La evolución en el rendimiento a olefinas se debe a la evolución de las curvas de propileno y etileno, que es el resultado de un cambio en la ratio propileno/ etileno. En la Figura 66 se muestra la evolución de las curvas de rendimiento para el propileno y el etileno en ambos reactores.

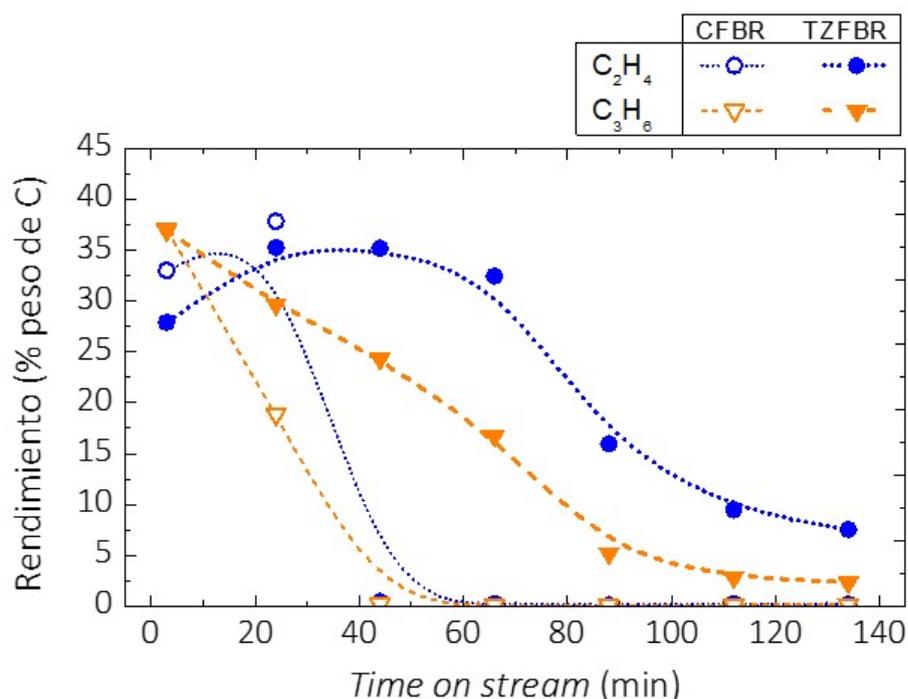


Figura 66. Evolución del rendimiento a propileno y etileno en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado. Ensayos con coalimentación de agua.

La evolución de las curvas de rendimiento a cada olefina presenta una tendencia similar a la observada anteriormente para la suma de las dos. El rendimiento a propileno decrece con el tiempo para ambos reactores, aunque esta disminución es más rápida en el *CFBR* que en el *TZFBR*, ya que la desactivación también lo es. En el caso del etileno, la tendencia observada difiere con la anterior. Inicialmente se produce un aumento en el rendimiento, seguido de una disminución del mismo. Esta tendencia se corresponde con el *mecanismo de doble ciclo* propuesto anteriormente (apartado 2.2 del presente capítulo) y se observa para ambos reactores, aunque su evolución es más lenta en el caso del *TZFBR*, ya que en éste la desactivación también lo es.

El rendimiento a otros productos del proceso MTO también sufre una evolución con el tiempo. Ésta se muestra para el CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y coque en la Figura 67.

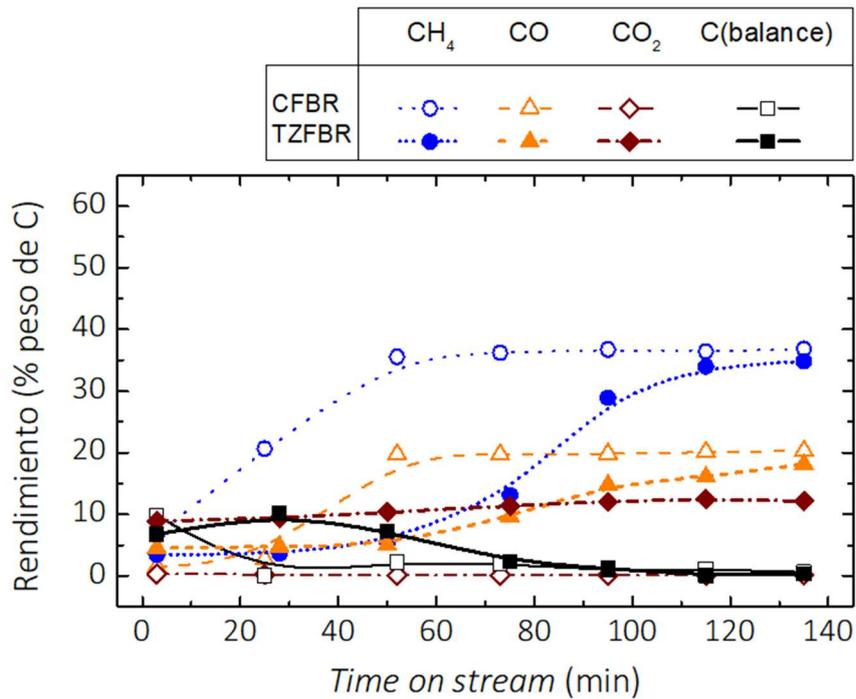


Figura 67. Evolución del rendimiento a CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y coque en función del tiempo y del tipo de reactor utilizado. Ensayos con coalimentación de agua.

Los rendimientos a CH<sub>4</sub> y CO presentan una tendencia similar con el tiempo entre ambos reactores, con la única diferencia de que su evolución es más rápida en el *CFBR*, donde la desactivación también lo es, que en el *TZFBR*, donde ésta se ve retrasada debido a la regeneración *in-situ* del catalizador. El rendimiento a CO<sub>2</sub> muestra una diferencia clara entre ambas configuraciones de reactor. En el *TZFBR* se obtiene CO<sub>2</sub> como resultado de la combustión con el oxígeno alimentado a la zona inferior, con un rendimiento que va desde el 9 hasta 12,5 %, creciente con el tiempo. En el *CFBR* no se obtiene CO<sub>2</sub> (rendimiento inferior al 1 %) ya que no existe alimentación de oxígeno al reactor. Por último, el rendimiento a coque también cambia en función del reactor utilizado. En el *CFBR* se tiene un rendimiento inicial a coque del 10 %, que disminuye rápidamente, mientras que en el *TZFBR* se mantiene en torno al 7 % durante 52 min hasta que disminuye paulatinamente.

## 4. Efecto de la coalimentación de agua en el reactor de lecho fluidizado dos zonas

La aplicación del reactor de lecho fluidizado de doble zona supone una mejora en el proceso MTO, pues se ha observado que retrasa la desactivación y aumenta el rendimiento inicial a olefinas. Además, este efecto se ve potenciado en aquellos ensayos en los que se coalimenta agua junto con el metanol, aunque dicha mejora puede no resultar evidente cuando se presentan cada uno de éstas de forma individual. Por ello, en este apartado se presenta una comparación entre los resultados obtenidos con y sin coalimentación de agua en el *TZFBR*. Ésta se hace para 500 °C, con un 7,5 % de oxígeno alimentado a la zona inferior y para 1:1 y 1:0 ratio de MeOH: H<sub>2</sub>O en la alimentación a la zona superior.

La presencia de agua en la alimentación supone una modificación de la distribución inicial de productos, obtenida a 3 min de tiempo de alimentación. Ésta se muestra en la Figura 68 para ambas ratios MeOH: H<sub>2</sub>O.

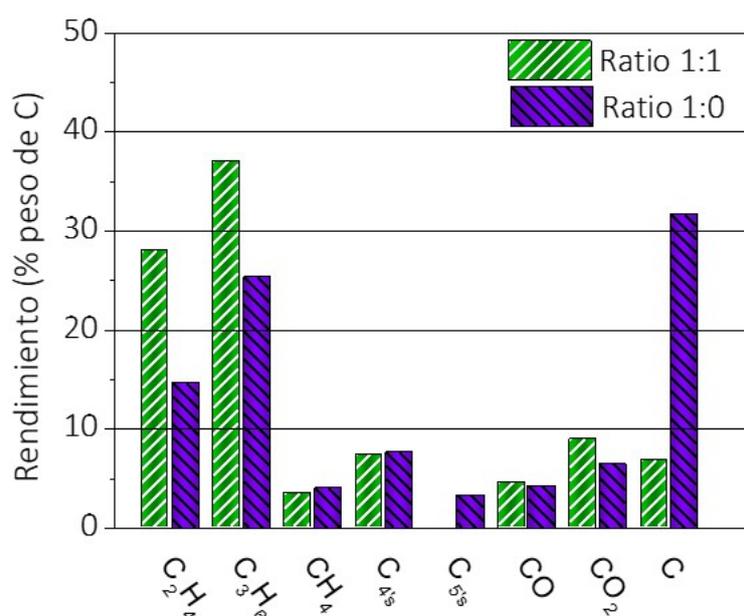


Figura 68. Distribución inicial de productos en función de la presencia o no (ratio MeOH: H<sub>2</sub>O) de agua en la alimentación (*TOS* = 3 min).

La coalimentación de agua afecta a la reacción disminuyendo la tendencia del catalizador a formar coque, lo que supone un mayor rendimiento inicial a olefinas. Esta reducción puede observarse en el rendimiento inicial al mismo, que pasa de un 31,8 % con una ratio 1:0 a un 6,7 % con una ratio 1:1 MeOH: H<sub>2</sub>O.

La evolución de los rendimientos también se ve modificada, tal y como se muestra en la Figura 69. En ésta, se ha decidido representar únicamente el rendimiento a olefinas y a coque, ya que los rendimientos a CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub> mantienen la tendencia observada anteriormente y su evolución se recoge en el presente capítulo, en el apartado 2 para alimentación sin agua y en el apartado 3 para alimentación con ella.

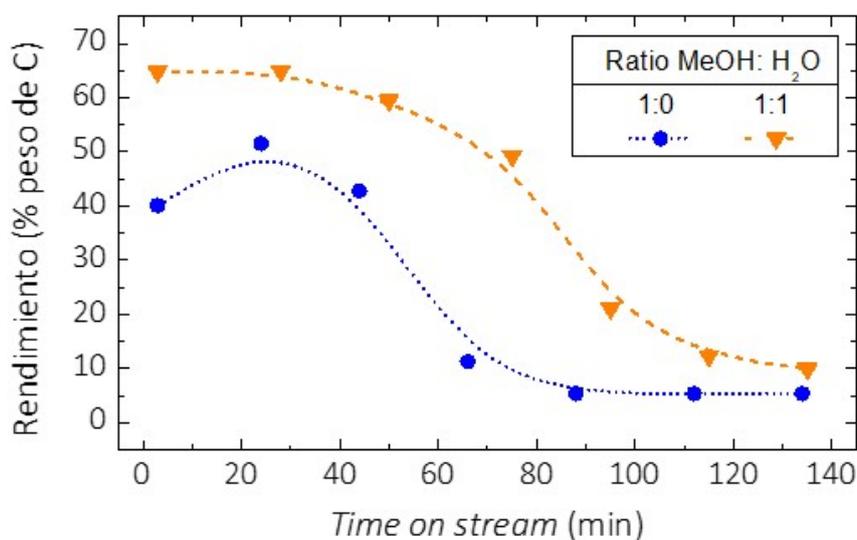


Figura 69. Evolución del rendimiento a olefinas en función del tiempo y de la presencia de agua o no en la alimentación.

Mediante la reducción en la formación de coque causada por el agua, el rendimiento a olefinas disminuye de forma más lenta que cuando no se coalimenta ésta. Esto supone que dicho rendimiento sea mayor tanto en los primeros minutos de reacción (65 % frente a 40%) como a lo largo de todo el tiempo de ensayo. La máxima diferencia entre rendimientos (del 39,2 %)

se alcanza a los 75 min, y no es sino hasta los 110 min donde dicha diferencia disminuye por debajo del 10 %.

## 5. Conclusiones obtenidas de los ensayos en reactor de lecho fluidizado de dos zonas

El reactor de lecho fluidizado de doble zona (*TZFBR*) se presenta como alternativa al reactor convencional (*CFBR*) en el proceso MTO. Su funcionalidad hace que sea apropiado para éste, ya que en él es posible realizar de forma simultánea la reacción y la regeneración del catalizador.

Para corroborar la viabilidad de dicho reactor, se ha realizado un estudio previo de la formación y la combustión de coque en configuración de lecho fluidizado convencional, en el que se ha trabajado a 500 °C, con tres concentraciones de oxígeno alimentadas en la combustión (4, 7,5 y 10,8 %) y con cada una de las zonas del *TZFBR* de forma independiente. A partir de este estudio se ha comprobado que la velocidad de formación de coque ( $4,3 \text{ mg}_C \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) es mayor que la de combustión (0,7, 1,2 y 1,44  $\text{mg}_C \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Esto sucede incluso para la situación más favorable, en la que se parte de un catalizador saturado de coque y se alimenta la mayor de las concentraciones de oxígeno estudiadas.

Adicionalmente se ha estudiado la conversión de oxígeno en la zona de regeneración a lo largo del tiempo, y se ha observado que éste ya accede a la zona de reacción desde el inicio cuando se alimenta un 7,5 y un 10,8 % del mismo, aunque la diferencia en el balance de oxígeno podría deberse a la formación de agua por combustión de hidrógeno. Esto implica que, incluso partiendo de un lecho saturado de coque, la combustión de éste se ve limitada por la temperatura y/o la altura de lecho. Dichas variables podrían ser modificadas, pero, de hacerse, afectarían directa e indirectamente al proceso.

El estudio del reactor de dos zonas se ha dividido en dos partes en función de si a éste se coalimenta agua o no. Cuando no se alimenta agua junto con el metanol, los resultados indican que a 500 °C el rendimiento a olefinas es menor, aunque la desactivación se reduce. Por el contrario, al trabajar a 550 °C el efecto es el opuesto, se obtiene mayor rendimiento a olefinas, pero durante menor tiempo. Además, un aumento en la concentración de oxígeno alimentado (10,8 frente a 7,5 %) disminuye el rendimiento a olefinas, aunque este efecto es más pronunciado cuando se trabaja a 500 que a 550 °C. Esto se debe a que, como la conversión de oxígeno se ve limitada, el exceso de éste que accede a la zona de reacción quema los hidrocarburos producidos. Al comparar el desempeño del *TZFBR* con el del *CFBR*, se ha observado que la desactivación se ve retrasada de 23 a 90 min. Además, durante ese tiempo la olefina mayoritaria que se produce cambia, lo que concuerda con los resultados obtenidos por otros autores y se cree derivado del mecanismo de formación de éstas, el *mecanismo de doble ciclo*.

Cuando se coalimenta agua junto con el metanol, la formación de coque se ve reducida y el rendimiento a olefinas aumenta. Este efecto es resultado de dos procesos que suceden en el *TZFBR* y que se ven favorecidos en intervalos de temperaturas diferentes. Por un lado, la adsorción de agua en los centros ácidos del catalizador reduce la formación de coque, fenómeno que, por su naturaleza, se ve favorecido a bajas temperaturas. Por otro lado, la regeneración del catalizador en la zona inferior aumenta la combustión de coque, lo cual se ve favorecido a altas temperaturas. Debido a que ambos procesos suceden de forma simultánea, pero se potencian a temperaturas contrapuestas, el proceso global se ve mejorado a temperaturas intermedias (450 – 550 °C). En estos ensayos, no se han observado diferencias apreciables en función de la concentración de oxígeno

alimentada, aunque, de forma general, se ha mantenido la tendencia observada en los ensayos sin coalimentación de agua.

De forma general, es posible concluir que el reactor de dos zonas se presenta como una alternativa de interés para optimizar el proceso MTO. Mediante su aplicación es posible aumentar tanto el rendimiento a olefinas como el tiempo de actividad del catalizador, si se comparan con los que se logran en el reactor fluidizado convencional. Esto se consigue para temperaturas intermedias (450 – 550 °C), alimentando una concentración de oxígeno del 7,5 % a la zona inferior y, en mayor medida, mediante la coalimentación de agua con una ratio MeOH: H<sub>2</sub>O de 1:1.

# *Capítulo 6*

## BIBLIOGRAFÍA



## CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Chang, C.D., Silvestri, A.J., “The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts”, *J. Catal.*, vol. 47, pp. 249–259 (1977).
- [2]. Derouane, E.G., “Conversion of Methanol to Gasoline over Zeolite Catalysts I. Reaction Mechanisms”, *Zeolites Sci. Technol.*, pp. 515–528 (1984).
- [3]. Chen, N.Y., Reagan, W.J., “Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts”, *J. Catal.*, vol. 59, pp. 123–129 (1979).
- [4]. Chang, C.D., “Hydrocarbons from Methanol”, *Catal. Rev.*, vol. 25, pp. 1–118 (1983).
- [5]. Chang, C.D., “Catalysis Reviews Science and Engineering Methanol Conversion to Light Olefins Methanol Conversion to Light Olefins”, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, vol. 26, pp. 323–345 (1984).
- [6]. Schoenfelder, H., Hinderer, J., Werther, J., Keil, F.J., “Methanol to olefins-prediction of the performance of a circulating fluidized-bed reactor on the basis of kinetic experiments in a fixed-bed reactor”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, pp. 5377–5390 (1994).
- [7]. Tshabalala, S.N., Squires, A.M., “Light-Olefin Yield : Microreactor Data”, *AIChE J.*, vol. 42, pp. 2941–2947 (1996).
- [8]. Nesterenko, N., Aguilhon, J., Bodart, P., Minoux, D., Dath, J.P., “*Methanol to Olefins: An Insight Into Reaction Pathways and Products Formation*”, (2016).
- [9]. Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R., Flanigen, E.M., “Crystalline Silicoaluminophosphates”, US4440871 (1984).
- [10]. Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R., Flanigen, E.M., “Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of

- Microporous Crystalline Inorganic Solids”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, pp. 6092–6093 (1984).
- [11]. Mokrani, T., Scurrall, M., “Gas conversion to liquid fuels and chemicals: The methanol route-catalysis and processes development”, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 51, pp. 1–145 (2009).
- [12]. Tian, P., Wei, Y., Ye, M., Liu, Z., “Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization”, *ACS Catal.*, vol. 5, pp. 1922–1938 (2015).
- [13]. Gogate, M.R., “Methanol-to-olefins process technology: current status and future prospects”, *Pet. Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 559–565 (2019).
- [14]. Vora, B. V., Marker, T.L., R.Nilsen, H., “Process for Producing Light Olefins from Crude Methanol”, US5714662 (1998).
- [15]. Vora, B., Chen, J.Q., Bozzano, A., Glover, B., Barger, P., “Various routes to methane utilization-SAPO-34 catalysis offers the best option”, *Catal. Today*, vol. 141, pp. 77–83 (2009).
- [16]. Hurd, D., Park, S., Kan, J., “Coal, to syngas, to methanol, to olefins”, (2014) .
- [17]. Khadzhiev, S.N., Kolesnichenko, N. V., Ezhova, N.N., “Manufacturing of lower olefins from natural gas through methanol and its derivatives (review)”, *Pet. Chem.*, vol. 48, pp. 325–334 (2008).
- [18]. Lefeverre, J., Mullens, S., Meynen, V., Van Noyen, J., “Structured catalysts for methanol-to-olefins conversion: A review”, *Chem. Pap.*, vol. 68, pp. 1143–1153 (2014).
- [19]. Ahmadova, R., Ibrahimov, H., Babayeva, F., Rustamov, M., Kondratenko, E., “The perspective of methanol to olefins process over nanostructured zeolite catalysts, mechanism and synthesized methods: a review”, *Ppor*, vol. 18, pp. 171–187 (2017).

- [20]. Chu, C.T.W., Chang, C.D., "Methanol conversion to olefins over ZSM-5. II. Olefin distribution", *J. Catal.*, vol. 86, pp. 297–300 (1984).
- [21]. Pérez-Uriarte, P., Ateka, A., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Bilbao, J., "Kinetic model for the reaction of DME to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst", *Chem. Eng. J.*, vol. 302, pp. 801–810 (2016).
- [22]. Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Vivanco, R., Olazar, M., Bilbao, J., "Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 283, pp. 197–207 (2005).
- [23]. Ochoa, A., Ibarra, Á., Bilbao, J., Arandes, J.M., Castaño, P., "Assessment of thermogravimetric methods for calculating coke combustion-regeneration kinetics of deactivated catalyst", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 171, pp. 459–470 (2017).
- [24]. Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Castilla, M., Olazar, M., Bilbao, J., "Catalyst reactivation kinetics for methanol transformation into hydrocarbons. Expressions for designing reaction-regeneration cycles in isothermal and adiabatic fixed bed reactor", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, pp. 5059–5071 (2001).
- [25]. Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Ortega, J.M., Olazar, M., Bilbao, J., "Catalyst deactivation by coking in the MTG process in fixed and fluidized bed reactors", *Catal. Today*, vol. 37, pp. 239–248 (1997).
- [26]. Gayubo, A.G., Benito, P.L., Aguayo, A.T., Aguirre, I., Bilbao, J., "Analysis of kinetic models of the methanol to gasoline process in an integral reactor", *Chem. Eng. J.*, vol. 63, pp. 45–51 (1996).
- [27]. Gayubo, A.G., Ortega, J.M., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., "MTG fluidized bed reactor-regenerator unit with catalyst circulation: Process simulation and operation of an experimental setup", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, pp. 3223–3235 (2000).

- [28]. Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Vivanco, R., Bilbao, J., “Kinetics of the irreversible deactivation of the HZSM-5 catalyst in the MTO process”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, pp. 5239–5249 (2003).
- [29]. Valle, B., Alonso, A., Atutxa, A., Gayubo, A.G., Bilbao, J., “Effect of nickel incorporation on the acidity and stability of HZSM-5 zeolite in the MTO process”, *Catal. Today*, vol. 106, pp. 118–122 (2005).
- [30]. Zhang, S.H., Gao, Z.X., Qing, S.J., Liu, S.Y., Qiao, Y., “Effect of zinc introduction on catalytic performance of ZSM-5 in conversion of methanol to light olefins”, *Chem. Pap.*, vol. 68, pp. 1187–1193 (2014).
- [31]. Hadi, N., Niaei, A., Nabavi, S.R., Farzi, A., Shirazi, M.N., “Development of a new kinetic model for methanol to propylene process on Mn/H-ZSM-5 catalyst”, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 28, pp. 53–63 (2014).
- [32]. Chen, C., Zhang, Q., Meng, Z., Li, C., Shan, H., “Effect of magnesium modification over H-ZSM-5 in methanol to propylene reaction”, *Appl. Petrochemical Res.*, vol. 5, pp. 277–284 (2015).
- [33]. Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Sánchez Del Campo, A.E., Tarrío, A.M., Bilbao, J., “Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, pp. 292–300 (2000).
- [34]. Borodina, E., Sharbini Harun Kamaluddin, H., Meirer, F., Mokhtar, M., Asiri, A.M., Al-Thabaiti, S.A., Basahel, S.N., Ruiz-Martinez, J., Weckhuysen, B.M., “Influence of the Reaction Temperature on the Nature of the Active and Deactivating Species during Methanol-to-Olefins Conversion over H-SAPO-34”, *ACS Catal.*, vol. 7, pp. 5268–5281 (2017).
- [35]. Rojo-Gama, D., Mentel, L., Kalantzopoulos, G.N., Pappas, D.K., Dovgaliuk, I., Olsbye, U., Lillerud, K.P., Beato, P., Lundegaard, L.F., Wragg, D.S., Svelle, S., “Deactivation of Zeolite Catalyst H-ZSM-5 during Conversion of Methanol to Gasoline: Operando Time- and Space-Resolved X-ray Diffraction”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, pp. 1324–1328 (2018).

- [36]. Rojo-Gama, D., Signorile, M., Bonino, F., Bordiga, S., Olsbye, U., Lillerud, K.P., Beato, P., Svelle, S., "Structure–deactivation relationships in zeolites during the methanol–to–hydrocarbons reaction: Complementary assessments of the coke content", *J. Catal.*, vol. 351, pp. 33–48 (2017).
- [37]. Konnov, S. V., Pavlov, V.S., Kots, P.A., Zaytsev, V.B., Ivanova, I.I., "Mechanism of SAPO-34 catalyst deactivation in the course of MTO conversion in a slurry reactor", *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 1564–1577 (2018).
- [38]. Nieskens, D.L.S., Lunn, J.D., Malek, A., "Understanding the Enhanced Lifetime of SAPO-34 in a Direct Syngas-to-Hydrocarbons Process", *ACS Catal.*, vol. 9, pp. 691–700 (2019).
- [39]. Luo, M., Fu, Y., Hu, B., Wang, D., Wang, B., Mao, G., "Water inhibits the conversion and coking of olefins on SAPO-34", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 570, pp. 209–217 (2019).
- [40]. Zheng, C., Li, Y., Yu, J., "Database of open-framework aluminophosphate structures", *Sci. Data*, vol. 7, pp. 1–8 (2020).
- [41]. Fischer, M., "Water adsorption in SAPO-34: Elucidating the role of local heterogeneities and defects using dispersion-corrected DFT calculations", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 25260–25271 (2015).
- [42]. Sun, Q., Xie, Z., Yu, J., "The state-of-the-art synthetic strategies for SAPO-34 zeolite catalysts in methanol-to-olefin conversion", *Natl. Sci. Rev.*, vol. 5, pp. 542–558 (2018).
- [43]. Ahmadova, R., Ibragimov, H., Kondratenko, E., Rodemerc, U., "Synthesis of SAPO-34 catalysts via sonochemically prepared method and its catalytic performance in methanol conversion to light olefins", *Appl. Petrochemical Res.*, vol. 8, pp. 13–20 (2018).
- [44]. Razavian, M., Halladj, R., Askari, S., "Recent advances in silicoaluminophosphate nanocatalysts synthesis techniques and their

- effects on particle size distribution”, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 29, pp. 83–99 (2011).
- [45]. Askari, S., Halladj, R., Sohrabi, M., “Methanol conversion to light olefins over sonochemically prepared SAPO-34 nanocatalyst”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 163, pp. 334–342 (2012).
- [46]. Hajiashrafi, T., Nemati Kharat, A., “Study of preparation methods and their effect on the morphology and texture of SAPO-34 for the methanol to olefin reaction”, *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 108, pp. 417–432 (2013).
- [47]. Gao, B., Yang, M., Qiao, Y., Li, J., Xiang, X., Wu, P., Wei, Y., Xu, S., Tian, P., Liu, Z., “A low-temperature approach to synthesize low-silica SAPO-34 nanocrystals and their application in the methanol-to-olefins (MTO) reaction”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, pp. 7569–7578 (2016).
- [48]. Doan, T., Nguyen, K., Dam, P., Vuong, T.H., Le, M.T., Thanh, H.P., “Synthesis of SAPO-34 Using Different Combinations of Organic Structure-Directing Agents”, *J. Chem.*, vol. 2019, (2019).
- [49]. Martínez-Franco, R., Li, Z., Martínez-Triguero, J., Moliner, M., Corma, A., “Improving the catalytic performance of SAPO-18 for the methanol-to-olefins (MTO) reaction by controlling the Si distribution and crystal size”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, pp. 2796–2806 (2016).
- [50]. Hirota, Y., Murata, K., Tanaka, S., Nishiyama, N., Egashira, Y., Ueyama, K., “Dry gel conversion synthesis of SAPO-34 nanocrystals”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, pp. 507–509 (2010).
- [51]. Charghand, M., Haghighi, M., Saedy, S., Aghamohammadi, S., “Efficient hydrothermal synthesis of nanostructured SAPO-34 using ultrasound energy: Physicochemical characterization and catalytic performance toward methanol conversion to light olefins”, *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, pp. 1728–1736 (2014).

- [52]. Yao, J., Wang, H., Ringer, S.P., Chan, K.Y., Zhang, L., Xu, N., "Growth of SAPO-34 in polymer hydrogels through vapor-phase transport", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 85, pp. 267–272 (2005).
- [53]. Zhang, L., Yao, J., Zeng, C., Xu, N., "Combinatorial synthesis of SAPO-34 via vapor-phase transport", *Chem. Commun.*, pp. 2232 (2003).
- [54]. Yoon, J.W., Jhung, S.H., Kim, Y.H., Park, S.E., Chang, J.S., "Selective crystallization of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves in alkaline condition: Effect of heating method", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 26, pp. 558–562 (2005).
- [55]. Lin, S., Li, J., Sharma, R.P., Yu, J., Xu, R., "Fabrication of SAPO-34 crystals with different morphologies by microwave heating", *Top. Catal.*, vol. 53, pp. 1304–1310 (2010).
- [56]. Mirza, K., Ghadiri, M., Haghighi, M., Afghan, A., "Hydrothermal synthesis of modified Fe, Ag and K-SAPO-34 nanostructured catalysts used in methanol conversion to light olefins", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 260, pp. 155–165 (2018).
- [57]. Kaeding, W.W., Butter, S.A., "Production of chemicals from methanol. I. Low molecular weight olefins", *J. Catal.*, vol. 61, pp. 155–164 (1980).
- [58]. Fougerit, J.M., Gnep, N.S., Guisnet, M., Amigues, P., Duplan, J.L., Hugues, F., "Effect of the binder on the properties of a mordenite catalyst for the selective conversion of methanol into light olefins", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 84, pp. 1723–1730 (1994).
- [59]. Sedighi, M., Ghasemi, M., Sadeqzadeh, M., Hadi, M., "Thorough study of the effect of metal-incorporated SAPO-34 molecular sieves on catalytic performances in MTO process", *Powder Technol.*, vol. 291, pp. 131–139 (2016).

- [60]. Hashemi, F., Taghizadeh, M., Rami, M.D., "Polyoxometalate modified SAPO-34: A highly stable and selective catalyst for methanol conversion to light olefins", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 295, pp. 109970 (2020).
- [61]. Niu, P., Ren, X., Xiong, D., Ding, S., Li, Y., Wei, Z., Chen, X., "Synthesis of highly selective and stable co-cr/sapo-34 catalyst for the catalytic dehydration of ethanol to ethylene", *Catalysts*, vol. 10, (2020).
- [62]. Kaeding, W.W., Butter, S.A., "Conversion of methanol and dimethyl eter", US3911041 (1975).
- [63]. Werle, D.K., Kasparas, R., Katz, S., "Powder contrail generation", US3899144 (1975).
- [64]. Kljueva, N., Tien, N., lone, K., "Synthesis of olefins from methanol on erionite and mordenite with isomorphous substitution of  $\text{Si}^{4+}$  cations by  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$ ," en: *Acta Phys. Chem.*, Szeged, Hungary (1985).
- [65]. Lu, J., Wang, X., Li, H., "Catalytic conversion of methanol to olefins over rare earth (La, Y) modified SAPO-34", *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 97, pp. 255–261 (2009).
- [66]. Buchholz, A., Wang, W., Xu, M., Arnold, A., Hunger, M., "Thermal stability and dehydroxylation of brønsted acid sites in silicoaluminophosphates H-SAPO-11, H-SAPO-18, H-SAPO-31, and H-SAPO-34 investigated by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 56, pp. 267–278 (2002).
- [67]. Romo, J.E., Wu, T., Huang, X., Lucero, J., Irwin, J.L., Bond, J.Q., Carreon, M.A., Wettstein, S.G., "SAPO-34/5A Zeolite Bead Catalysts for Furan Production from Xylose and Glucose", *ACS Omega*, vol. 3, pp. 16253–16259 (2018).
- [68]. Valtchev, V., Majano, G., Mintova, S., Pérez-Ramírez, J., "Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 263–290 (2013).

- [69]. Hawkins, A.P., Zachariou, A., Parker, S.F., Collier, P., Barrow, N., Silverwood, I.P., Howe, R.F., Lennon, D., “Effect of steam de-alumination on the interactions of propene with H-ZSM-5 zeolites”, *RSC Adv.*, vol. 10, pp. 23136–23147 (2020).
- [70]. Boveri, M., Márquez-Álvarez, C., Laborde, M.Á., Sastre, E., “Steam and acid dealumination of mordenite. Characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis”, *Catal. Today*, vol. 114, pp. 217–225 (2006).
- [71]. De Lucas, A., Canizares, P., Durán, A., Carrero, A., “Dealumination of HZSM-5 zeolites: Effect of steaming on acidity and aromatization activity”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 154, pp. 221–240 (1997).
- [72]. Chauvin, B., Massiani, P., Dutartre, R., Figueras, F., Fajula, F., Des Courieres, T., “Factors affecting the steam dealumination of zeolite omega”, *Zeolites*, vol. 10, pp. 174–182 (1990).
- [73]. Barger, P.T., “Methanol conversion process using SAPO catalysts”, US5095163 (1992).
- [74]. Li, Z., Martínez-Triguero, J., Yu, J., Corma, A., “Conversion of methanol to olefins: Stabilization of nanosized SAPO-34 by hydrothermal treatment”, *J. Catal.*, vol. 329, pp. 379–388 (2015).
- [75]. Haukka, S., Lakomaa, E.L., Suntola, T., “Adsorption controlled preparation of heterogeneous catalysts”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 120 A, pp. 715–750 (1999).
- [76]. Sietsma, J.R.A., Jos van Dillen, A., de Jongh, P.E., de Jong, K.P., “*Application of ordered mesoporous materials as model supports to study catalyst preparation by impregnation and drying*”, Elsevier Masson SAS, (2006) .
- [77]. Tan, P.L., Au, C.T., Lai, S.Y., “Effects of acidification and basification of impregnating solution on the performance of Mo/HZSM-5 in methane

- aromatization”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 324, pp. 36–41 (2007).
- [78]. Benito, P.L., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., “Deposition and characteristics of coke over a H-ZSM5 zeolite-based catalyst in the MTG process”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 3991–3998 (1996).
- [79]. Lasobras, J., Medrano, J.A., Soler, J., Herguido, J., Menéndez, M., Jimenez, A., Da Silva, M., Franco, M.J., Barrio, I., Lázaro, J., “Preparation of Mo/HZSM-5/Bentonite Catalyst for Methane Aromatization in a Fluidized Bed Reactor”, *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 15, pp. 1–9 (2017).
- [80]. Cañizares, P., Dorado, F., Sánchez, P., Romero, R., “Hydroisomerization of n-butane over Pd/HZSM-5 and Pd/Hmordenite with and without binder”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 142 A, pp. 707–714 (2002).
- [81]. Dorado, F., Romero, R., Cañizares, P., Romero, A., “Influence of palladium incorporation technique on n-butane hydroisomerization over HZSM-5/bentonite catalysts”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 274, pp. 79–85 (2004).
- [82]. Verboekend, D., Milina, M., Pérez-Ramírez, J., “Hierarchical silicoaluminophosphates by postsynthetic modification: Influence of topology, composition, and silicon distribution”, *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 4552–4562 (2014).
- [83]. Chen, X., Vicente, A., Qin, Z., Ruaux, V., Gilson, J.P., Valtchev, V., “The preparation of hierarchical SAPO-34 crystals via post-synthesis fluoride etching”, *Chem. Commun.*, vol. 52, pp. 3512–3515 (2016).
- [84]. Liu, X., Ren, S., Zeng, G., Liu, G., Wu, P., Wang, G., Chen, X., Liu, Z., Sun, Y., “Coke suppression in MTO over hierarchical SAPO-34 zeolites”, *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 28787–28791 (2016).
- [85]. Qiao, Y., Yang, M., Gao, B., Wang, L., Tian, P., Xu, S., Liu, Z., “Creation of hollow SAPO-34 single crystals: Via alkaline or acid etching”, *Chem. Commun.*, vol. 52, pp. 5718–5721 (2016).

- [86]. Kunii, D., Levenspiel, O., "Circulating fluidized-bed reactors", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, pp. 2471–2482 (1997).
- [87]. Taheri Najafabadi, A., Fatemi, S., Sohrabi, M., Salmasi, M., "Kinetic modeling and optimization of the operating condition of mto process on sa-po-34 catalyst", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, pp. 29–37 (2012).
- [88]. Wu, X., Abraha, M.G., Anthony, R.G., "Methanol conversion on SAPO-34: Reaction condition for fixed-bed reactor", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 260, pp. 63–69 (2004).
- [89]. Dybala, M., Becker, P., Trefz, D., Klemm, E., Fischer, A., Jakob, H., Hunger, M., "Parameters influencing the selectivity to propene in the MTO conversion on 10-ring zeolites: Directly synthesized zeolites ZSM-5, ZSM-11, and ZSM-22", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 510, pp. 233–243 (2016).
- [90]. Fatourehchi, N., Sohrabi, M., Royaei, S.J., Mirarefin, S.M., "Preparation of SAPO-34 catalyst and presentation of a kinetic model for methanol to olefin process (MTO)", *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, pp. 811–816 (2011).
- [91]. Castellanos-Beltran, I.J., Assima, G.P., Lavoie, J.M., "Effect of temperature in the conversion of methanol to olefins (MTO) using an extruded SAPO-34 catalyst", *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 12, pp. 226–238 (2018).
- [92]. Yuan, X., Li, H., Ye, M., Liu, Z., "Comparative study of MTO kinetics over SAPO-34 catalyst in fixed and fluidized bed reactors", *Chem. Eng. J.*, vol. 329, pp. 35–44 (2017).
- [93]. Cordero-Lanzac, T., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Bilbao, J., "Consideration of the activity distribution using the population balance theory for designing a dual fluidized bed reactor-regenerator system. Application to the MTO process", *Chem. Eng. J.*, vol. 405, pp. 126448 (2021).
- [94]. Zhong, J., Han, J., Wei, Y., Xu, S., Sun, T., Guo, X., Song, C., Liu, Z., "The template-assisted zinc ion incorporation in SAPO-34 and the enhanced

- ethylene selectivity in MTO reaction”, *J. Energy Chem.*, vol. 32, pp. 174–181 (2019).
- [95]. Zhong, J., Han, J., Wei, Y., Xu, S., Sun, T., Guo, X., Song, C., Liu, Z., “Enhancing ethylene selectivity in MTO reaction by incorporating metal species in the cavity of SAPO-34 catalysts”, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 39, pp. 1821–1831 (2018).
- [96]. Izadbakhsh, A., Farhadi, F., Khorasheh, F., Sahebdehfar, S., Asadi, M., Feng, Y.Z., “Effect of SAPO-34’s composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 364, pp. 48–56 (2009).
- [97]. Rostami, R.B., Ghavipour, M., Di, Z., Wang, Y., Behbahani, R.M., “Study of coke deposition phenomena on the SAPO\_34 catalyst and its effects on light olefin selectivity during the methanol to olefin reaction”, *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 81965–81980 (2015).
- [98]. Levenspiel, O., “*Chemical Reaction Engineering*”, 3rd<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., (1998) .
- [99]. Fatourehchi, N., Sohrabi, M., Royaei, S.J., Mirarefin, S.M., “Application of a fluidized bed reactor in the MTO (Methanol to Olefin) process: Preparation of catalyst and presentation of a kinetic model”, *Pet. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 1578–1589 (2011).
- [100]. Hao, J., Zhao, Y., Ye, M., Liu, Z., “Influence of Temperature on Fluidized-Bed Catalyst Attrition Behavior”, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 39, pp. 927–934 (2016).
- [101]. Zhou, J., Zhi, Y., Zhang, J., Liu, Z., Zhang, T., He, Y., Zheng, A., Ye, M., Wei, Y., Liu, Z., “Presituated ‘coke’-determined mechanistic route for ethene formation in the methanol-to-olefins process on SAPO-34 catalyst”, *J. Catal.*, vol. 377, pp. 153–162 (2019).

- [102]. Ying, L., Ye, M., Cheng, Y., Li, X., Liu, Z., Kuipers, J., “A Kinetic Study of Methanol to Olefins (MTO) Process in Fluidized Bed Reactor,” en: *14th Int. Conf. Fluid. – From Fundam. to Prod.*, ECI Symposium Series, Noordwijkerhout (2013).
- [103]. Park, T.Y., Froment, G.F., “Kinetic modeling of the methanol to olefins process. 2. Experimental results, model discrimination, and parameter estimation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 4187–4196 (2001).
- [104]. Aghamohammadi, S., Haghighi, M., “Spray-dried zeotype/clay nanocatalyst for methanol to light olefins in fluidized bed reactor: Comparison of active and non-active filler”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 170, pp. 70–85 (2019).
- [105]. Aghamohammadi, S., Haghighi, M., Ebrahimi, A., “Pathways in particle assembly by ultrasound-assisted spray-drying of kaolin/SAPO-34 as a fluidized bed catalyst for methanol to light olefins”, *Ultrason. Sonochem.*, vol. 53, pp. 237–251 (2019).
- [106]. Zhuang, Y.Q., Chen, X.M., Luo, Z.H., Xiao, J., “CFD-DEM modeling of gas-solid flow and catalytic MTO reaction in a fluidized bed reactor”, *Comput. Chem. Eng.*, vol. 60, pp. 1–16 (2014).
- [107]. Alwahabi, S.M., Froment, G.F., “Conceptual reactor design for the methanol-to-olefins process on SAPO-34”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, pp. 5112–5122 (2004).
- [108]. Chen, D., Rebo, H.P., Moljord, K., Holmen, A., “Methanol conversion to light olefins over SAPO-34. Sorption, diffusion, and catalytic reactions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, pp. 4241–4249 (1999).
- [109]. Gao, J., Chang, J., Lu, C., Xu, C., “Experimental and computational studies on flow behavior of gas-solid fluidized bed with disparately sized binary particles”, *Particuology*, vol. 6, pp. 59–71 (2008).
- [110]. Zhang, J., Lu, B., Chen, F., Li, H., Ye, M., Wang, W., “Simulation of a large

- methanol-to-olefins fluidized bed reactor with consideration of coke distribution”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 189, pp. 212–220 (2018).
- [111]. Nawaz, S., Kolboe, S., Kvisle, S., Lillerud, K.P., Stocker, M., Øren, H.M., “Selectivity and Deactivation Profiles of Zeolite Type Materials in the MTO Process”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 61, pp. 421–427 (1991).
- [112]. Dai, W., Wu, G., Li, L., Guan, N., Hunger, M., “Mechanisms of the deactivation of SAPO-34 materials with different crystal sizes applied as MTO catalysts”, *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 588–596 (2013).
- [113]. Goetze, J., Meirer, F., Yarulina, I., Gascon, J., Kapteijn, F., Ruiz-Martínez, J., Weckhuysen, B.M., “Insights into the Activity and Deactivation of the Methanol-to-Olefins Process over Different Small-Pore Zeolites As Studied with Operando UV-vis Spectroscopy”, *ACS Catal.*, vol. 7, pp. 4033–4046 (2017).
- [114]. Konnov, S. V., Pavlov, V.S., Kots, P.A., Zaytsev, V.B., Ivanova, I.I., “Mechanism of SAPO-34 catalyst deactivation in the course of MTO conversion in a slurry reactor”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 1564–1577 (2018).
- [115]. Soundararajan, S., Dalai, A.K., Berruti, F., “Modeling of methanol to olefins (MTO) process in a circulating fluidized bed reactor”, *Fuel*, vol. 80, pp. 1187–1197 (2001).
- [116]. Jiang, B., Feng, X., Yan, L., Jiang, Y., Liao, Z., Wang, J., Yang, Y., “Methanol to propylene process in a moving bed reactor with byproducts recycling: Kinetic study and reactor simulation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 4623–4632 (2014).
- [117]. Lawrence W. Miller, “Fast-fluidized bed reactor for MTO process”, US6166282 (2000).
- [118]. Lattner, J.R., Vaughn, S.N., Kuechler, K.H., Skouby, D.C., Sun, H.-N., “Method for converting oxygenates to olefins”, US6552240 B1 (2003).

- [119]. Grace, J.R., Lim, C.J., “Properties of circulating fluidized beds (CFB) relevant to combustion and gasification systems”, *Fluid. Bed Technol. Near-Zero Emiss. Combust. Gasif.*, pp. 149–176 (2013).
- [120]. Shirzad, M., Karimi, M., Silva, J.A.C., Rodrigues, A.E., “Moving Bed Reactors: Challenges and Progress of Experimental and Theoretical Studies in a Century of Research”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, pp. 9179–9198 (2019).
- [121]. Cheng, Y., Wu, C., Zhu, J., Wei, F., Jin, Y., “Downer reactor: From fundamental study to industrial application”, *Powder Technol.*, vol. 183, pp. 364–384 (2008).
- [122]. Talman, J.A., Geier, R., Reh, L., “Development of a downer reactor for fluid catalytic cracking”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, pp. 2123–2130 (1999).
- [123]. Zenklusen, F., Reh, L., “Homogeneous gas-solid suspensions for efficient downflow reactors”, *Chem. Eng. Commun.*, vol. 181, pp. 57–67 (2000).
- [124]. Wang, Z., Bai, D., Jin, Y., “Hydrodynamics of cocurrent downflow circulating fluidized bed (CDCFB)”, *Powder Technol.*, vol. 70, pp. 271–275 (1992).
- [125]. Peng, G., Dong, P., Li, Z., Wang, J., Lin, W., “Eulerian simulation of gas-solid flow in a countercurrent downer”, *Chem. Eng. J.*, vol. 230, pp. 406–414 (2013).
- [126]. Pavlov, V.S., Konnov, S. V., Kots, P.A., Ivanova, I.I., “Deactivation of Silicoaluminophosphate SAPO-34 in Methanol Conversion to Lower Olefins in Different Types of Reactors”, *Pet. Chem.*, vol. 59, pp. 739–744 (2019).
- [127]. Deshmukh, S.R., Tonkovich, A.L.Y., Jarosch, K.T., Schrader, L., Fitzgerald, S.P., Kilanowski, D.R., Lerou, J.J., Mazanec, T.J., “Scale-up of microchannel reactors for Fischer-Tropsch synthesis”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 10883–10888 (2010).
- [128]. Venvik, H.J., Yang, J., “Catalysis in microstructured reactors: Short review on small-scale syngas production and further conversion into methanol, DME

- and Fischer-Tropsch products”, *Catal. Today*, vol. 285, pp. 135–146 (2017).
- [129]. Hafeez, S., Manos, G., Al-Salem, S.M., Aristodemou, E., Constantinou, A., “Liquid fuel synthesis in microreactors”, *React. Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 414–432 (2018).
- [130]. Önsan, Z.I., Avci, A.K., “Principles of catalytic reaction engineering” en: *Multiph. Catal. React.*, John Wiley & Sons, Inc., (2016).
- [131]. Liping, L., Xiaojing, C., Junfen, L., Jianguo, W., “Synthesis of sapo-34/zsm-5 composite and its catalytic performance in the conversion of methanol to hydrocarbons”, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 26, pp. 290–296 (2015).
- [132]. Shahda, M., Dengchao, Y., Huixin, W., “Methanol conversion to hydrocarbons over a SAPO-34 catalyst in a pulse micro reactor”, *Pet. Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 1893–1903 (2008).
- [133]. Kong, C., Zhu, J., Liu, S., Wang, Y., “SAPO-34 with a low acidity outer layer by epitaxial growth and its improved MTO performance”, *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 39889–39898 (2017).
- [134]. Némethné-Sóvágó, J., Benke, M., “Microreactors: a new concept for chemical synthesis and technological feasibility”, *Mater. Sci. Eng.*, vol. 39, pp. 89–101 (2014).
- [135]. Sun, X., Constantinou, A., Gavriilidis, A., “Stripping of acetone from isopropanol solution with membrane and mesh gas-liquid contactors”, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 50, pp. 991–997 (2011).
- [136]. Denzel, B., Seelig, F.F., “Design of a Chemical Pulse Reactor”, *Zeitschrift Für Naturforsch. A*, vol. 34, pp. 1446–1451 (2015).
- [137]. Wei, Y., Zhang, D., Chang, F., Liu, Z., “Direct observation of induction period of MTO process with consecutive pulse reaction system”, *Catal. Commun.*, vol. 8, pp. 2248–2252 (2007).

- [138]. Song, W., Haw, J.F., Nicholas, J.B., Heneghan, C.S., "Methylbenzenes are the organic reaction centers for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 10726–10727 (2000).
- [139]. Song, W., Haw, J.F., Nicholas, J.B., Heneghan, C.S., "Methylbenzenes are the organic reaction centers for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 10726–10727 (2000).
- [140]. Soler, J., Téllez, C., Herguido, J., Menéndez, M., Santamaría, J., "Modelling of a two-zone fluidised bed reactor for the oxidative dehydrogenation of n-butane", *Powder Technol.*, vol. 120, pp. 88–96 (2001).
- [141]. Menéndez, M., Herguido, J., Téllez, C., Soler, J., Gimeno, M.P., "Reactor de lecho fluido de dos zonas", ES2335174 (2010).
- [142]. Herguido, J., Menéndez, M., "Advances and trends in two-zone fluidized-bed reactors", *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 17, pp. 15–21 (2017).
- [143]. Rubio, O., Herguido, J., Menéndez, M., Grasa, G., Abanades, J.C., "Oxidative dehydrogenation of butane in an interconnected fluidized-bed reactor", *AIChE J.*, vol. 50, pp. 1510–1522 (2004).
- [144]. Alabdullah, M., Rodriguez-Gomez, A., Shoinkhorova, T., Dikhtiarenko, A., Chowdhury, A.D., Hita, I., Kulkarni, S.R., Vittenet, J., Sarathy, S.M., Castaño, P., Bendjeriou-Sedjerari, A., Abou-Hamad, E., Zhang, W., Ali, O.S., Morales-Osorio, I., Xu, W., Gascon, J., "One-step conversion of crude oil to light olefins using a multi-zone reactor", *Nat. Catal.*, (2021).
- [145]. Herguido, J., Menéndez, M., Santamaría, J., "On the use of fluidized bed catalytic reactors where reduction and oxidation zones are present simultaneously", *Catal. Today*, vol. 100, pp. 181–189 (2005).
- [146]. Tian, P., Wei, Y., Ye, M., Liu, Z., "Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization", *ACS Catal.*, vol. 5, pp. 1922–1938 (2015).

- [147]. Yarulina, I., Chowdhury, A.D., Meirer, F., Weckhuysen, B.M., Gascon, J., “Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process”, *Nat. Catal.*, vol. 1, pp. 398–411 (2018).
- [148]. Stöcker, M., “Methanol to Olefins (MTO) and Methanol to Gasoline (MTG)”, en: *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications. Vol. 2.*, pp. 687–711 (2010).
- [149]. Park, T.Y., Froment, G.F., “Analysis of Fundamental Reaction Rates in the Methanol-to-Olefins Process on ZSM-5 as a Basis for Reactor Design and Operation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, pp. 682–689 (2004).
- [150]. Hutchings, G.J., Hunter, R., “Hydrocarbon formation from methanol and dimethyl ether: a review of the experimental observations concerning the mechanism of formation of the primary products”, *Catal. Today*, vol. 6, pp. 279–306 (1990).
- [151]. Olah, G.A., “Higher coordinate (hypercarbon containing) carbocations and their role in electrophilic reactions of hydrocarbons”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 53, pp. 201–207 (1981).
- [152]. Aramburo, L.R., de Smit, E., Arstad, B., van Schooneveld, M.M., Sommer, L., Juhin, A., Yokosawa, T., Zandbergen, H.W., Olsbye, U., de Groot, F.M.F., Weckhuysen, B.M., “X-ray Imaging of Zeolite Particles at the Nanoscale: Influence of Steaming on the State of Aluminum and the Methanol-To-Olefin Reaction”, *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, pp. 3616–3619 (2012).
- [153]. Berg, van den, J.P., The conversion of methanol to gasoline on zeolite H-ZSM-5 : a mechanistic study, Eindhoven University of Technology, (1981).
- [154]. Stöcker, M., “Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 29, pp. 3–48 (1999).
- [155]. Kumar, P., Thybaut, J.W., Svelle, S., Olsbye, U., Marin, G.B., “Single-Event Microkinetics for Methanol to Olefins on H-ZSM-5”, *Ind. Eng. Chem. Res.*,

- vol. 52, pp. 1491–1507 (2013).
- [156]. Clarke, J.K.A., Darcy, R., Hegarty, B.F., O'Donoghue, E., Amir-Ebrahimi, V., Rooney, J.J., "Free radicals in dimethyl ether on H-ZSM-5 zeolite. A novel dimension of heterogeneous catalysis", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, pp. 425 (1986).
- [157]. Cormerais, F.X., Perot, G., Guisnet, M., "Selectivity of the dimethylether to hydrocarbons conversion on various zeolites", *Zeolites*, vol. 1, pp. 141–144 (1981).
- [158]. Nagy, J.B., Gilson, J.P., Derouane, E.G., "13C NMR Has Been Used to Study the Conversion of Methanol, in the Presence of CO, on a New Synthetic Zeolite with a High Si/Al Ratio", *J. Mol. Catal.*, vol. 5, pp. 393–397 (1979).
- [159]. Blaszkowski, S.R., Nascimento, M.A.C., Van Santen, R.A., "Activation of C-H and C-C bonds by an acidic zeolite: A density functional study", *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 3463–3472 (1996).
- [160]. Tajima, N., Tsuneda, T., Toyama, F., Hirao, K., "A new mechanism for the first carbon-carbon bond formation in the MTG process: A theoretical study", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 8222–8229 (1998).
- [161]. Wang, W., Jiang, Y., Hunger, M., "Mechanistic investigations of the methanol-to-olefin (MTO) process on acidic zeolite catalysts by in situ solid-state NMR spectroscopy", *Catal. Today*, vol. 113, pp. 102–114 (2006).
- [162]. Haw, J.F., Song, W., Marcus, D.M., Nicholas, J.B., "The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis", *Acc. Chem. Res.*, vol. 36, pp. 317–326 (2003).
- [163]. Dahl, I.M., "On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34", *Catal. Letters*, vol. 20, pp. 329–336 (1993).
- [164]. Dahl, I.M., Kolboe, S., "On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34", *J. Catal.*, vol. 149, pp. 458–464

- (1994).
- [165]. Hutchings, G.J., Johnston, P., “Methanol conversion to hydrocarbons: investigation of the possible role of carbon monoxide in the formation of the initial carbon-carbon bond”, *Appl. Catal.*, vol. 67, pp. L5–L9 (1990).
- [166]. Svelle, S., Olsbye, U., Joensen, F., Bjørgen, M., “Conversion of methanol to alkenes over medium- and large-pore acidic zeolites: Steric manipulation of the reaction intermediates governs the ethene/propene product selectivity”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 17981–17984 (2007).
- [167]. Svelle, S., Joensen, F., Nerlov, J., Olsbye, U., Lillerud, K.P., Kolboe, S., Bjørgen, M., “Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: Ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 14770–14771 (2006).
- [168]. Mole, T., Bett, G., Seddon, D., “Conversion of methanol to hydrocarbons over ZSM-5 zeolite: An examination of the role of aromatic hydrocarbons using <sup>13</sup>carbon- and deuterium-labeled feeds”, *J. Catal.*, vol. 84, pp. 435–445 (1983).
- [169]. Mole, T., Whiteside, J.A., Seddon, D., “Aromatic co-catalysis of methanol conversion over zeolite catalysts”, *J. Catal.*, vol. 82, pp. 261–266 (1983).
- [170]. Olsbye, U., Bjørgen, M., Svelle, S., Lillerud, K.-P., Kolboe, S., “Mechanistic insight into the methanol-to-hydrocarbons reaction”, *Catal. Today*, vol. 106, pp. 108–111 (2005).
- [171]. Wang, C.-M., Wang, Y.-D., Liu, H.-X., Xie, Z.-K., Liu, Z.-P., “Catalytic activity and selectivity of methylbenzenes in HSAPO-34 catalyst for the methanol-to-olefins conversion from first principles”, *J. Catal.*, vol. 271, pp. 386–391 (2010).
- [172]. Ilias, S., Bhan, A., “Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons”, *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 18–31 (2013).

- [173]. Wang, C.-M., Wang, Y.-D., Liu, H.-X., Xie, Z.-K., Liu, Z.-P., “Theoretical insight into the minor role of paring mechanism in the methanol-to-olefins conversion within HSAPO-34 catalyst”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 158, pp. 264–271 (2012).
- [174]. Dessau, R.M., LaPierre, R.B., “On the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5”, *J. Catal.*, vol. 78, pp. 136–141 (1982).
- [175]. Dessau, R.M., “On the H-ZSM-5 catalyzed formation of ethylene from methanol or higher olefins”, *J. Catal.*, vol. 99, pp. 111–116 (1986).
- [176]. Weitkamp, J., Jacobs, P.A., Martens, J.A., “Isomerization and hydrocracking of C9 through C16 n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite”, *Appl. Catal.*, vol. 8, pp. 123–141 (1983).
- [177]. Buchanan, J.S., Santiesteban, J.G., Haag, W.O., “Mechanistic Considerations in Acid-Catalyzed Cracking of Olefins”, *J. Catal.*, vol. 158, pp. 279–287 (1996).
- [178]. Simonetti, D.A., Ahn, J.H., Iglesia, E., “Mechanistic details of acid-catalyzed reactions and their role in the selective synthesis of triptane and isobutane from dimethyl ether”, *J. Catal.*, vol. 277, pp. 173–195 (2011).
- [179]. Ono, Y., Mori, T., “Mechanism of methanol conversion into hydrocarbons over ZSM-5 zeolite”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 77, pp. 2209 (1981).
- [180]. Langner, B.E., “Reactions of methanol on zeolites with different pore structures”, *Appl. Catal.*, vol. 2, pp. 289–302 (1982).
- [181]. Song, W., Wei, Y., Liu, Z., “Chemistry of the methanol to olefin conversion,” en: *Zeolites Sustain. Chem. Synth. Charact. Catal. Appl.*, pp. 1–485, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2016).
- [182]. Ye, M., Li, H., Zhao, Y., Zhang, T., Liu, Z., “MTO Processes Development,” en: *Adv. Chem. Eng.*, pp. 279–335, (2015).

- [183]. Guisnet, M., “‘Coke’ molecules trapped in the micropores of zeolites as active species in hydrocarbon transformations”, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 182–183, pp. 367–382 (2002).
- [184]. René Bos, A.N., Tromp, P.J.J., Akse, H.N., “Conversion of Methanol to Lower Olefins. Kinetic Modeling, Reactor Simulation, and Selection”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 3808–3816 (1995).
- [185]. Chen, D., Rebo, H.P., Moljord, K., Holmen, A., “The role of coke deposition in the conversion of methanol to olefins over SAPO-34”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 111, pp. 159–166 (1997).
- [186]. Yu, B., Lou, C., Zhang, W., Xu, S., Han, J., Yu, Z., Wei, Y., Liu, Z., “Insight into the Dual Cycle Mechanism of Methanol-to-Olefins Reaction over SAPO-34 Molecular Sieve by Isotopic Tracer Studies”, *Chem. Res. Chinese Univ.*, vol. 36, pp. 1203–1208 (2020).
- [187]. Chen, D., Moljord, K., Holmen, A., “A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 164, pp. 239–250 (2012).
- [188]. Djieugoue, M.A., Prakash, A.M., Kevan, L., “Catalytic study of methanol-to-olefins conversion in four small-pore silicoaluminophosphate molecular sieves: Influence of the structural type, nickel incorporation, nickel location, and nickel concentration”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 6452–6461 (2000).
- [189]. Chen, D., Moljord, K., Fuglerud, T., Holmen, A., “The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 29, pp. 191–203 (1999).
- [190]. Chen, D., Grønvold, A., Moljord, K., Holmen, A., “Methanol Conversion to Light Olefins over SAPO-34: Reaction Network and Deactivation Kinetics”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 4116–4123 (2007).

- [191]. Yuen, L.-T., Zones, S.I., Harris, T.V., Gallegos, E.J., Auroux, A., "Product selectivity in methanol to hydrocarbon conversion for isostructural compositions of AFI and CHA molecular sieves", *Microporous Mater.*, vol. 2, pp. 105–117 (1994).
- [192]. Chen, D., Rebo, H.P., Holmen, A., "Diffusion and deactivation during methanol conversion over SAPO-34: A percolation approach", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, pp. 3465–3473 (1999).
- [193]. Ehrich, H., Berndt, H., Pohl, M.M., Jähnisch, K., Baerns, M., "Oxidation of benzene to phenol on supported Pt-Vox and Pd-Vox catalysts", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 230, pp. 271–280 (2002).
- [194]. Gimeno, M.P., Wu, Z.T., Soler, J., Herguido, J., Li, K., Menéndez, M., "Combination of a Two-Zone Fluidized Bed Reactor with a Pd hollow fibre membrane for catalytic alkane dehydrogenation", *Chem. Eng. J.*, vol. 155, pp. 298–303 (2009).
- [195]. Gimeno, M.P., Soler, J., Herguido, J., Menéndez, M., "Use of fluidized bed reactors for direct gas phase oxidation of benzene to phenol", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 6810–6814 (2010).
- [196]. Ismail, A.F., Khulbe, K.C., Matsuura, T., "Gas separation membranes: Polymeric and inorganic", (2015) .
- [197]. Shang, H., Li, Y., Liu, J., Tang, X., Yang, J., Li, J., "CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> separation on methane molecules grade diameter channel molecular sieves with a CHA-type structure", *Chinese J. Chem. Eng.*, pp. 1044–1049 (2019).
- [198]. Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Benito, P.L., Landeta, A., Castilla, M., Bilbao, J., "Reactivation of the HZSM-5 Zeolite-Based Catalyst Used in the MTG Process", *AIChE J.*, vol. 43, pp. 1551–1558 (1997).
- [199]. Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Ereña, J., Olazar, M., Arandes, J.M., Bilbao, J., "Isotherms of chemical adsorption of bases on solid catalysts for acidity

- measurement”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 60, pp. 141–146 (1994).
- [200]. Dima, E., Rees, L.V.C., “Temperature-programmed desorption of ammonia from Na- and H-Y zeolites: Desorption energies derived from analyses of t.p.d. profiles by two new methods”, *Zeolites*, vol. 10, pp. 8–15 (1990).
- [201]. Vedrine, J.C., Auroux, A., Bolis, V., Dejaifve, P., Naccache, C., Wierzchowski, P., Derouane, E.G., Nagy, J.B., Gilson, J.P., Van Hooff, J.H.C., Van der Berg, J.P., Wolthuizen, J., “Infrared, microcalorimetric, and electron spin resonance investigations of the acidic properties of the H-ZSM-5 zeolite”, *Chem. Informationsd.*, vol. 10, pp. 248–262 (1979).
- [202]. Hunger, B., Hoffmann, J., Mothsche, P., “Temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia from the H form of a mordenite after different pretreatment temperatures”, *J. Therm. Anal.*, vol. 32, pp. 2009–2014 (1987).
- [203]. Bräuer, P., Ng, P.L., Situmorang, O., Hitchcock, I., D’Agostino, C., “Effect of Al content on number and location of hydroxyl acid species in zeolites: A DRIFTS quantitative protocol without the need for molar extinction coefficients”, *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 52604–52613 (2017).
- [204]. Christian, B., McCusker, L.B., “Framework Type CHA”, *Database Zeolite Struct.*, (2007). <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [205]. McCusker, L.B., Olson, D.H., Baerlocher, C., “*Atlas of Zeolite Framework Types*”, Elsevier, (2007) .
- [206]. Sánchez Del Campo, A.E., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Tarrío, A., Bilbao, J., “Acidity, surface species, and mechanism of methanol transformation into olefins on a SAPO-34”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, pp. 2336–2340 (1998).
- [207]. Gopalakrishnan, S., Viswanathan, K.R., Vishnu Priya, S., Herbert Mabel, J., Palanichamy, M., Murugesan, V., “Synthesis of 7-hydroxy-4-methyl coumarin over Lewis acid metal ion-exchanged ZAPO-5 molecular sieves”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 118, pp. 523–530 (2009).

- [208]. Freitas, C., Barrow, N.S., Zholobenko, V., “Accessibility and Location of Acid Sites in Zeolites as Probed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance”, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, vol. 62, pp. 279–290 (2018).
- [209]. Kang, M., “Methanol conversion on metal-incorporated SAPO-34s (MeAPSO-34s)”, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 160, pp. 437–444 (2000).
- [210]. Van Niekerk, M.J., O’Connor, C.T., Fletcher, J.C.Q., “Methanol conversion and propene oligomerization productivity of dealuminated large-port mordenites”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 697–702 (1996).
- [211]. Dorado, F., Romero, R., Cañizares, P., “Influence of clay binders on the performance of Pd/HZSM-5 catalysts for the hydroisomerization of n-butane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 3428–3434 (2001).
- [212]. Li, Y.Y., Perera, S.P., Crittenden, B.D., Bridgwater, J., “The effect of the binder on the manufacture of a 5A zeolite monolith”, *Powder Technol.*, vol. 116, pp. 85–96 (2001).
- [213]. Holtzer, M., Bobrowski, A., Ymankowska-Kumon, S., “Temperature influence on structural changes of foundry bentonites”, *J. Mol. Struct.*, vol. 1004, pp. 102–108 (2011).
- [214]. Aguayo, A.T., Sánchez Del Campo, A.E., Gayubo, A.G., Tarrío, A., Bilbao, J., “Deactivation by coke of a catalyst based on a SAPO-34 in the transformation of methanol into olefins”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, pp. 315–321 (1999).
- [215]. Haw, J.F., Marcus, D.M., “Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis”, *Top. Catal.*, vol. 34, pp. 41–48 (2005).
- [216]. Obrzut, D.L., Adekkanattu, P.M., Thundimadathil, J., Liu, J., Dubois, D.R., Guin, J.A., “Reducing methane formation in methanol to olefins reaction on metal impregnated SAPO-34 molecular sieve”, *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol.

- 80, pp. 113–121 (2003).
- [217]. Hwang, A., Le, T.T., Shi, Z., Dai, H., Rimer, J.D., Bhan, A., “Effects of diffusional constraints on lifetime and selectivity in methanol-to-olefins catalysis on HSAPO-34”, *J. Catal.*, vol. 369, pp. 122–132 (2019).
- [218]. Schulz, H., “Coking of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes”, *Catal. Today*, vol. 154, pp. 183–194 (2010).
- [219]. Chen, D., Grønvold, A., Moljord, K., Holmen, A., “Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: Reaction network and deactivation kinetics”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 4116–4123 (2007).
- [220]. Bjørgen, M., Joensen, F., Lillerud, K.P., Olsbye, U., Svelle, S., “The mechanisms of ethene and propene formation from methanol over high silica H-ZSM-5 and H-beta”, *Catal. Today*, vol. 142, pp. 90–97 (2009).
- [221]. Olsbye, U., Svelle, S., Bjørgen, M., Beato, P., Janssens, T.V.W., Joensen, F., Bordiga, S., Lillerud, K.P., “Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, pp. 5810–5831 (2012).
- [222]. Liu, Z., Chu, Y., Tang, X., Huang, L., Li, G., Yi, X., Zheng, A., “Diffusion Dependence of the Dual-Cycle Mechanism for MTO Reaction Inside ZSM-12 and ZSM-22 Zeolites”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 22872–22882 (2017).
- [223]. Wu, X., Xu, S., Wei, Y., Zhang, W., Huang, J., Xu, S., He, Y., Lin, S., Sun, T., Liu, Z., “Evolution of C-C Bond Formation in the Methanol-to-Olefins Process: From Direct Coupling to Autocatalysis”, *ACS Catal.*, vol. 8, pp. 7356–7361 (2018).
- [224]. Yuan, X., Li, H., Ye, M., Liu, Z., “Kinetic modeling of methanol to olefins process over SAPO-34 catalyst based on the dual-cycle reaction mechanism”, *AIChE J.*, vol. 65, pp. 662–674 (2019).

- [225]. Gao, M., Li, H., Yang, M., Zhou, J., Yuan, X., Tian, P., Ye, M., Liu, Z., “A modeling study on reaction and diffusion in MTO process over SAPO-34 zeolites”, *Chem. Eng. J.*, vol. 377, (2019).
- [226]. Marchi, A.J., Froment, G.F., “Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieves”, *Appl. Catal.*, vol. 71, pp. 139–152 (1991).
- [227]. Song, W., Fu, H., Haw, J.F., “Supramolecular origins of product selectivity for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 4749–4754 (2001).
- [228]. Wu, X., Anthony, R.G., “Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 218, pp. 241–250 (2001).
- [229]. Ghavipour, M., Behbahani, R.M., Moradi, G.R., Soleimanimehr, A., “Methanol dehydration over alkali-modified H-ZSM-5; Effect of temperature and water dilution on products distribution”, *Fuel*, vol. 113, pp. 310–317 (2013).
- [230]. De Wispelaere, K., Wondergem, C.S., Ensing, B., Hemelsoet, K., Meijer, E.J., Weckhuysen, B.M., Van Speybroeck, V., Ruiz-Martínez, J., “Insight into the Effect of Water on the Methanol-to-Olefins Conversion in H-SAPO-34 from Molecular Simulations and in Situ Microspectroscopy”, *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 1991–2002 (2016).
- [231]. Luo, M., Zang, H., Hu, B., Wang, B., Mao, G., “Evolution of confined species and their effects on catalyst deactivation and olefin selectivity in SAPO-34 catalyzed MTO process”, *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 17651–17658 (2016).
- [232]. Luo, M., Wang, D., Hu, B., Fu, Y., Mao, G., Wang, B., “The Molecular Structure and Morphology of Insoluble Coke in SAPO-34 Catalyst”, *ChemistrySelect*, vol. 2, pp. 5458–5462 (2017).

- [233]. Maache, M., Janin, A., Lavalley, J.C., Benazzi, E., "FT infrared study of Brønsted acidity of H-mordenites: Heterogeneity and effect of dealumination", *Zeolites*, vol. 15, pp. 507–516 (1995).
- [234]. Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E., "Hydrotreating Catalysis" en: *Catalysis*, pp. 1–269, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1996).
- [235]. Massoth, F.E., "Characterization of Molybdena Catalysts" en: *Adv. Catal.*, pp. 265–310, (1979).
- [236]. Dimitriadis, V.D., Lappas, A.A., Vasalos, I.A., "Kinetics of combustion of carbon in carbonaceous deposits on zeolite catalysts for fluid catalytic cracking units (FCCU). Comparison between Pt and non Pt-containing catalysts", *Fuel*, vol. 77, pp. 1377–1383 (1998).
- [237]. Wang, G.X., Lin, S.X., Mo, W.J., Peng, C.L., Yang, G.H., "Kinetics of Combustion of Carbon and Hydrogen in Carbonaceous Deposits on Zeolite-Type Cracking Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 25, pp. 626–630 (1986).
- [238]. Massoth, F.E., Menon, P.G., "Active species on coked silica-alumina catalyst", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 8, pp. 383–385 (1969).
- [239]. Sotirchos, S. V., Mon, E., Amundson, N.R., "Combustion of coke deposits in a catalyst pellet", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 38, pp. 55–68 (1983).
- [240]. Royo, C., Ibarra, J. V., Monzón, A., Santamaría, J., "Regeneration of Coked Catalysts: The Effect of Aging upon the Characteristics of the Coke Deposits", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, pp. 2563–2570 (1994).
- [241]. Massoth, F.E., "Oxidation of coked silica-alumina catalyst", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 6, pp. 200–207 (1967).
- [242]. Li, J., Wei, Y., Chen, J., Xu, S., Tian, P., Yang, X., Li, B., Wang, J., Liu, Z., "Cavity controls the selectivity: Insights of confinement effects on MTO reaction", *ACS Catal.*, vol. 5, pp. 661–665 (2015).

- [243]. Yu, B., Lou, C., Zhang, W., Xu, S., Han, J., Yu, Z., Wei, Y., Liu, Z., “Insight into the Dual Cycle Mechanism of Methanol-to-Olefins Reaction over SAPO-34 Molecular Sieve by Isotopic Tracer Studies”, *Chem. Res. Chinese Univ.*, vol. 36, pp. 1203–1208 (2020).
- [244]. Chen, D., Grønvold, A., Moljord, K., Holmen, A., “Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: Reaction network and deactivation kinetics”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 4116–4123 (2007).

